

Über den Einfluß von Säulendimension  
Beladungszustand und Acidität des Elutionsmittels  
auf den Trenneffekt bei der Trennung  
von Yttererden an Ionenaustauschern

*Erlangen 1961*

von  
Wolfgang Korneli  
aus Langenbielau



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Über den Einfluss von  
Säulendimension  
Beladungszustand und  
Acidität des Elutionsmittels  
auf den Trenneffekt bei der  
Trennung von Yttererden an  
Ionenaustauschern

---

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
Wolfgang Korneli  
aus  
Langenbielau

Als Dissertation genehmigt  
von der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung  
15. November 1961



Dekan : Universitätsprofessor Dr. H. Volz  
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange  
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

## Inhaltsverzeichnis

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| I. Einleitung .....                                         | 2   |
| II. Problemstellung .....                                   | 9   |
| III. Beschreibung der Apparatur und<br>Arbeitsmethode ..... | 10  |
| IV. Versuche .....                                          | 19  |
| V. Ergebnisse .....                                         | 23  |
| VI. Diskussion .....                                        | 47  |
| VII. Zusammenfassung .....                                  | 96  |
| VIII. Literaturverzeichnis .....                            | 99  |
| IX. Lebenslauf .....                                        | 103 |



Über den Einfluss von Säulendimension, Beladungszustand und Acidität des Elutionsmittels auf den Trenneffekt bei der Trennung von Yttererden an Ionenaustauschern.

---

Eine theoretische Erfassung sämtlicher Gleichgewichtsvorgänge beim Ionenaustauschverfahren stößt wegen der Kompliziertheit und Vielfalt der voneinander abhängenden Reaktionen auf unüberwindbare Schwierigkeiten, die selbst bei Einführung grober Vereinfachungen lediglich zu Ansätzen führen und keine allgemeingültige exakte Lösung geben. Da die durch Affinitätsunterschiede und Komplexstabilitätsunterschiede bedingte Konzentrationsverteilung der Seltenen Erden in einer Austauschersäule durch Variation der Zustandsgrößen verändert werden kann, gilt es, den Einfluss dieser Größen auf den Trenneffekt zu untersuchen.

Die Ermittlung der funktionellen Abhängigkeit der Trennwirkung von mannigfachen Faktoren kann auf dem Wege empirischer Untersuchungen an bestimmten Trennvorgängen durchgeführt werden, woraus sich die Möglichkeit ergibt, für definierte Systeme ganz spezifische Verhältnisse zu ermitteln, bei deren Anwendung optimale Trenneffekte resultieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Gesamtsäulenlänge, vom Beladungszustand der Folgesäulen und von der Acidität des Elutionsmittels durchgeführt. Bei sämtlichen Trennversuchen beschränkten wir uns auf das Gebiet der Yttererden.

Unter Berücksichtigung der dabei gefundenen Ergebnisse, konnte der Trenneffekt gegenüber früheren Versuchsanordnungen in großem Maße gesteigert werden.



## I. Einleitung.

Die Elemente der Lanthanidengruppe La bis Lu ( $z = 57-71$ ) werden mit den Elementen Y und Sc zur Gruppe der Seltenen Erden zusammengefasst. Obwohl der bei den Lanthanidenelementen erfolgende Ausbau der 4f - Elektronenschale von 18 auf 32 elektronen beim Y und Sc nicht stattfindet, ordnet man diese beiden Elemente auf Grund ihrer Gleichartigkeit hinsichtlich der Valenzelektronenzahl in die Reihe der Seltenen Erden ein. Die Valenzschale der Atome dieser Gruppe besitzt 3 Elektronen, welche primär ihr chemisches Verhalten bestimmen und für die Bildung einer Reihe sehr ähnlicher Verbindungen verantwortlich sind. Diese Verbindungen besitzen annähernd die gleichen Valenzkräfte und sehr ähnliche Kristallstrukturen. Energetische Verhältnisse sind die Ursache, dass die unterbesetzte innere 4f-Schale bei den Lanthanidenelementen einem Ausbau unterliegt, indem Elektronen in sie eingeordnet werden, wodurch jedoch eine grosse Ähnlichkeit in der Gesamtelektronenkonfiguration bei den diesem Ausbau unterworfenen Elementen resultiert. Dieses Prinzip der Einordnung beginnt beim Cer und ist nach Vervollständigung der 4f-Schale durch Hinzukommen von 14 Elektronen (18-32) beim Lutetium beendet. Durch die stabilen 5s und 5p-Unterschalen ist dieses 4f-Unterniveau aber abgeschirmt, so dass die sogenannten inneren Elektronen sehr wenig an einer Bindung mit den Nachbaratomen beteiligt sein können. Diese durch analoge Elektronenkonfiguration bedingte Ähnlichkeit der Lanthanidenelemente in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ist die Ursache für die sich bei ihrer Trennung ergebenden Schwierigkeiten. Hier sind in der Hauptsache zu nennen: Wertigkeit, Atom- bzw. Ionenradius, magnetisches Verhalten, wie auch die durch die Lanthanidenkontraktion gegebenen Basizitätsunterschiede.

Eine große Anzahl mehr oder weniger erfolgreicher Trennmetho-  
den wurden im Laufe der vergangenen Jahrzehnte entwickelt,  
worüber eine kurze Übersicht gegeben wird.

W. P r a n d t l, L ö s c h, H u t t n e r und T r o m b e  
1 - 3) nutzten die Basizitätsunterschiede in der Reihe der  
Seltene Erden aus. Sie konnten durch Einleiten von Ammoniak  
in die Erdenlösung, oder durch Zusatz von  $\text{NH}_3$ -bindenden  
Nitraten 2-wertiger Metalle, Seltene Erden mit unterschied-  
lich hohem Reinheitsgrad erhalten.

Ein weiteres Verfahren rein analytischer Natur konnte auf Grund  
der geringen Löslichkeitsunterschiede einiger Seltenerden-  
verbindungen erarbeitet werden. Durch fraktionierte Kristalli-  
sation, wozu meist Doppelnitrate, Ammoniumdoppeloxyalate,  
Doppelsulfate und Karbonate dienten, konnten S. S u g d e n,  
S. R. T a i l b y und W. P r a n d t l 4-5) mit wechselndem  
Erfolg reine Erden erhalten.

Von den rein physikalisch-chemischen Verfahren seien hier die  
Trennungsmethoden nach D o n n i s und v. d. M e u l e n,  
6) sowie nach D o n n i s und R a y 7) erwähnt. Ersteres  
besteht in der Elektrolyse von Chloridlösungen der Yttererden  
und beruht auf der unterschiedlichen Zersetzungsspannung die-  
ser Verbindungen; das zweite Verfahren in der Elektrolyse  
von Nitratlösungen an Quecksilber-Elektroden.

Ist eine Unterschale gefüllt oder halbgefüllt, so existiert  
eine relativ stabile Konfiguration, bei der die erforder-  
liche Energie zur Beseitigung eines Elektrons aus der 4f-Schale  
oder von einer äußeren Valenzschale nicht sehr verschieden  
ist. Dies hat zur Folge, dass einige Seltene Erden, neben der  
3-wertigen, auch andere Valenzstufen einnehmen können, nachdem  
ein Elektronenausgleich von innen nach außen, oder von außen  
nach innen die Stabilität des Systems jetzt garantiert.  
So kann z.B. beim Cer das einzelne 4f-Elektron nach aussen  
wechseln und Ursache für die 4-Wertigkeit desselben sein.

Ein analoger Vorgang ist ebenso beim Terbium möglich, bei welchem die halbgefüllte 4f-Schale (Gd) das zusätzliche Elektron nach aussen abzu drängen bestrebt ist. Wenn andererseits nur noch ein Elektron zur Schaffung einer kompletten oder halbkompletten Unterschale erforderlich ist, kann ein Valenzelektron seinen Platz wechseln, wie das beim Eu, Yb und in abgeschwächtem Maße auch beim Sm der Fall ist. Im allgemeinen sind jedoch diese anormalen Valenzstufen weniger stabil als die 3-wertigen, doch wurde von diesem Sachverhalt auch bei der Trennung der Seltenen Erden Gebrauch gemacht. Durch elektrolytische Reduktion an Hg-Elektroden bei Gegenwart von Sulfat-Ionen und Sulfaten der Erdalkalimetalle konnten F. Y n t e m a, 8) B.S. H o p k i n s, 9) K.J. M a r s h 10) und W. K a p f e n b e r g e r 11) das Europium; P.W. S e l w o o d, 12) R.W. B a l l k, 13) D.W. P e a r c e, 14) A. B r u k l 15) und K. M a r s h 16) in wenig abgewandelter Arbeitsweise, Sm und Yb darstellen. Die von A. B r u k l 17) und K.J. M a r s h 18) entwickelte Amalgammethode stellt jedoch ein zur Herstellung dieser Elemente noch verbessertes Verfahren dar.

Da die inneren Elektronen häufig ungepaart sind, geben sie Anlaß zu den paramagnetischen Eigenschaften der Seltenerdensalze. Die Unterschiedlichkeit der Seltenen Erden in ihrem magnetischen Verhalten führten zur Entwicklung neuer Methoden zu deren Trennung. I. und W. N o d d a c k, E. W i c h t und H. P o l t m a n n 19 - 21) erarbeiteten ein Verfahren, bei dem eine Trennung der Seltenen Erden im inhomogenen Magnetfeld auf Grund der verschiedenen magnetischen Momente der einzelnen Erden möglich war.

Die den größten Trenneffekt bewirkende und in präparativer Hinsicht geeigneteste Methode zur Trennung Seltener Erden ist das in neuerer Zeit entwickelte Verfahren der Trennung an Ionenaustauschern. Als Begründer gelten G. R u s s e l und

D.W. P e a r c e, 22) die im Jahre 1942 durch ihren bahnbrechenden Versuch die Voraussetzungen für die Entwicklung dieser Methode schufen. Schon 1936 hatten E. L a n g e und K. N a g e l 23) den Vorschlag gemacht, eine Trennung von Seltenen Erden durch chromatographische Adsorptionsanalyse zu erwirken, wobei sie sich auf die Tatsache stützten, dass auch in anderen Fällen durch Ausnutzung von Adsorptionskräften energetische Unterschiede zwischen chemisch ähnlichen Stoffen analytisch auswertbar erhöht werden.

G. R u s s e l und D.W. P e a r c e leiteten durch ein mit Zeolith gefülltes Rohr die Nitratlösung eines Gemisches von Seltenen Erden und fingen das Filtrat in einzelnen Fraktionen auf. Bei anschließender Regeneration der Säule mit Natriumchloridlösung, wurde das Regenerat ebenfalls fraktioniert gesammelt. Die analytische Auswertung zeigte, dass eine Anreicherung der leichteren Seltenerden in den Kopffractionen, der schwereren in den Schwanzfraktionen stattgefunden hatte. Es wurde somit eine unterschiedliche Festigkeit der Bindung zwischen den einzelnen Erden und dem Adsorbens festgestellt.

Die eigentlich grundlegende Entwicklung zum modernen Ionenaustauschverfahren begann im Rahmen des Manhattan-Projektes in den USA. Da einige Seltenerden als Spaltprodukte erschienen, bestand die Forderung nach Gramm-Mengen dieser Stoffe. Im Jahre 1944 war man soweit, mit der verbesserten Methode die Ceriterden von den Yttererden-Zerfallsprodukten abzutrennen, wodurch sich die Möglichkeit zu einer weiteren Auftrennung ergab. Obwohl bei diesen Versuchen die allgemeine Arbeitsweise von P e a r c e und R u s s e l beibehalten wurde, erfolgten doch einige grundlegende Änderungen der Verfahrensweise. Von nun an verwendete man als Austauschermaterial statt Zeolith synthetische Harze, welche austauschaktive Gruppen enthalten.

Schon wegen ihrer größeren Austauschkapazität erweisen sich solche Austauscherharze gegenüber dem Zeolith als weit überlegen, sie dienen heute als Material für sämtliche Ionenaustauschprozesse. Jedoch tritt hierbei im Vergleich zu den Arbeiten von Pearce und Russel insofern eine Umkehrung ein, als die Affinität zum Austauscher für die leichteren Erden grösser als für die schwereren ist. Statt der NaCl-Lösung wurde Zitronensäure als Elutionsmittel verwendet, die mit den einzelnen Erden Komplexe von verschiedener Stabilität bildet.

Während also bei den Versuchen von Russel und Pearce die Trennung der Erden allein durch unterschiedliche Affinität bedingt war, wurde durch Verwendung eines Komplexbildners ein weiterer, die Trennung beeinflussender Effekt zur Anwendung gebracht. Im Gegensatz zu E.R. Tompkins, S.W. Mayer und Mitarbeiter (24-26), die Seltene Erden in mg-Mengen aus Uranspaltprodukten trennten, befassten sich F.H. Spedding und Mitarbeiter mit der Trennung der Seltenen Erden in g-Mengen. Die Forschergruppe F.H. Spedding, F.R. Tomkins, G.E. Boyd und Mitarbeiter (27-41) berichtete in den Jahren 1948 bis 1953 von weiteren Verbesserungen der Ionenaustauschmethode und untersuchte auch zum Teil die am Austauscherharz stattfindenden Gleichgewichtsvorgänge, die als Austauschreaktion bezeichnet sein sollen.

Die Verwendung von Aminopolyessigsäuren als Komplexbildner, stellte eine weitere wesentliche Veränderung der Trennbedingungen dar und brachte eine Steigerung des Trenneffektes mit sich. F.T. Fitch und D.R. Russel (42-43) machten sich in dieser Richtung besonders verdient.

L. Hollerick und L. Hartinger (44-45) untersuchten den Einfluß des Harzzustandes auf die Trennwirkung. Sie ermittelten, dass die  $\text{NH}_4$ -Form des Austauschers gegenüber der üblich verwendeten H-Form die weitaus günstigere ist.

Eine Abwandlung in der Methodik beschrieben J. L o r i e r s und Mitarbeiter 46-51), die die Trennung auf mehreren hintereinandergeschalteten Trennsäulen durchführten, wobei die Elution stufenweise und getrennt in den einzelnen Säulen erfolgte. Als Eluant diente zunächst Zitronensäure, später Nitritotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure. Ein neuartiger Komplexbildner wurde von L. W o l f und J. M a s s o n 52) eingeführt. Durch Verwendung von  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure konnten sie speziell im Gebiet der Ceriterden gute Effekte erzielen.

Die angeführten Arbeiten beschäftigten sich in der Hauptsache mit der Trennung von Ceriterden in kleinen Mengen, wobei meist nur das obere Ende der Ionenaustauschersäule mit Erden beladen wurde, das Verhältnis von Säulendimension zur Säulenbeladung also sehr gross und in präparativer Hinsicht ungünstig war.

F.H. S p e d d i n g 53) befasste sich als erster mit der Trennung von Yttererden in grösseren Mengen. Im Gegensatz zu früheren Versuchen belud er die Austauschersäulen bis zur Erreichung ihrer Sättigungskapazität mit Seltenen Erden, brachte dahinter eine zweite Säule an, die er mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ebenfalls bis zur Sättigung belud, und eluierte mit Äthylendiamintetraessigsäure. Die mit dieser Anordnung erzielte Trennwirkung hielt einem Vergleich mit den Effekten, die bei der Trennung kleiner Erdenmengen erreicht wurden, stand. Die Einführung der Sättigungsbeladung brachte aber den Vorteil, dass bei gleicher Säulendimension die Beladungsmenge auf das 10 - 20 fache gesteigert werden konnte.

Aufbauend auf weiteren Arbeiten von F.H. S p e d d i n g, die sich hauptsächlich mit der Frage nach dem Hilfskomplex mit Cu beschäftigten, konnten W. N o d d a c k und G. O e r t e l 54) ein Verfahren entwickeln, welches die Trennung der Seltenen Erden im grossen Maßstab ermöglicht.

Eine große Anzahl von Arbeiten befasst sich mit theoretischen Fragen, die den Reaktionsmechanismus des Austausches, die Ionenaffinität zum Austauscher, sowie die Stabilität der Komplexe betreffen. So konnten W. N o d d a c k und G. O e r t e l die Affinitätskonstanten der einzelnen Seltenerden zum Austauscher errechnen, indem sie Untersuchungen an Austauschgleichgewichten anstellten. Stabilitätskonstanten der Komplexe, sowie deren Strukturen, wurden von G. S c h w a r z e n b a c h (55-57) durch Erforschung des Einflusses von Komplexbildnern auf verschiedene Ionen ermittelt. Die Kenntnis der Austauschgleichgewichte, der Komplexstabilitäten und Affinitätskonstanten, gestattete in den meisten Fällen gewisse qualitative Aussagen hinsichtlich der Trennaussichten bei der Trennung der Seltenen Erden zu machen, ließ aber eine exakte Vorausberechnung der optimalen Trennbedingungen nicht zu, da die mathematische Behandlung der Vorgänge in durchströmten Austauscherpackungen ein Problem darstellt, für das, selbst bei groben Idealisierungen, keine allgemeingültige und exakte Lösung vorliegt. Da aber der Wunsch nach einer Steigerung der erzielbaren Trenneffekte und der damit verbundenen Gewinnung reiner Erden vorhanden ist, wurden in den Arbeiten von W. N o d d a c k und G. O e r t e l (54), sowie von W. N o d d a c k und J. W o i d t (58) optimale Trennbedingungen auf rein empirischem Wege durch Variation der Versuchsbedingungen festgelegt.

Aufgabe und Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß weiterer Faktoren auf den Trenneffekt zu untersuchen und dadurch spezifische Trennverhältnisse zu ermitteln, bei deren Anwendung eine möglichst grosse Wirkung bei der Trennung von Yttererden im grossen Maßstabe erreicht wird.

Im einzelnen sollte die Abhängigkeit des Trenneffektes von den Säulendimensionen, dem Beladungszustand der Folgesäulen, sowie von der Acidität des Elutionsmittels aufgezeigt werden.

## II. Problemstellung:

Es sollten die folgenden Probleme untersucht werden:

- 1.) Die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Kolonnenlänge bei der Trennung eines bestimmten Yttererdengemisches am Ionenaustauscher Lewatit S 100 im Na-Stadium.
- 2.) Der Zusammenhang zwischen dem Trenneffekt und der Kolonnenlänge bei Verwendung von Lewatit S 100 im Cu-Stadium.
- 3.) Die Trennwirkung bei Anwendung kombinierter Ionenaustauschersäulen im Na- und Cu-Stadium.
- 4.) Der Einfluß der Acidität auf die Trennbarkeit zweier benachbarter Yttererden.
- 5.) Die Ermittlung spezifischer  $P_H$ -Werte für eine maximale Anreicherung der einzelnen Yttererden.
- 6.) Die Möglichkeit einer Steigerung des Trenneffektes unter Verwendung der in den Vorversuchen erhaltenen Ergebnisse.

### III.) Beschreibung der Apparatur und Arbeitsmethode.

#### 1.) Über die physikalische und chemische Natur des bei den Versuchen verwendeten Ionenaustauschers Lewatit S 100.

Die allgemeine Charakterisierung eines Ionenaustauscherstoffes besteht darin, dass dieser befähigt ist, aus einer Elektrolytlösung Ionen aufzunehmen und in stöchiometrischem Verhältnis dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen abzugeben.

Die Unterscheidung als Kationen- oder Anionenaustauscher richtet sich nach dem Vorzeichen der austauschbaren Ionensorte.

Obwohl in der Praxis der Ionenaustausch von einem reinen Adsorptionsvorgang begleitet ist, und beide Effekte nicht getrennt voneinander betrachtet werden können, kann als Unterscheidungsmerkmal gelten, dass der Ionenaustausch ein rein stöchiometrischer Vorgang ist, bei welchem der Gesamtumsatz dem Äquivalenzgesetz entspricht.

Die Ionenaustauscher bestehen aus einem Austauschergerüst, welches eine positive oder negative Überschußladung trägt, deren elektrische Neutralisierung durch sogenannte Gegenionen gewährleistet ist. Die sich frei bewegenden Gegenionen können nun gegen andere Ionen gleichen Vorzeichens ersetzt werden. Der Kationenaustauscher Lewatit S 100 gehört zur Gruppe der Austauscher auf Kunstharsbasis, zu deren Herstellung Polymerisationsprodukte verwendet werden. In diesem Falle handelt es sich um Polystyrole, die mit Divinylbenzol vernetzt werden und leicht sulfonierbar sind. Die Austauschfähigkeit eines solchen Harzes beruht nun auf dem Ersatz der Wasserstoffatome in den Sulfogruppen gegen andere Ionen, wobei bestimmte Wechselwirkungskräfte zwischen dem geladenen Austauschergerüst und den auszutauschenden Ionen herrschen. Das Austauscherharz Lewatit

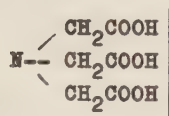
S 100 besteht aus kugelförmigen Harzpartikelchen der Korngrösse 0,2 bis 1,0 mm und gilt als stark saurer Kationenaustauscher, dessen  $p_H$  - Anwendungsbereich sich von 0 bis 12 erstreckt. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde der Austauscher auf die Korngrösse von 0,2 bis 0,6 gebracht, wodurch infolge einer Vergrößerung der Harzoberfläche eine dichtere Packung in den Säulen ermöglicht wird und sich dadurch die Austauschkapazität erhöht. Da andererseits auch die Zahl der stattfindenden Austauschreaktionen in der Säule die Trennwirkung bestimmt, ein kleiner Durchmesser der Harzteilechen einen kurzen Diffusionsweg eines Erdenions in das Harz und zurück zur Folge hat, ermöglicht die kleinere Korngrösse eine größere Anzahl von Austauschreaktionen.

## 2.) Die chemischen Eigenschaften der Nitrilotriessigsäure und ihre Verwendung als Elutionsmittel.

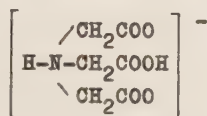
Die Verwendung von Iminodiessigsäuren bzw. N-Polyessigsäuren zur Komplexierung der am Austauscher befindlichen Seltenerden brachte auf Grund ihrer Komplexkonstanten und größeren Unterschiedlichkeit derselben in der Reihe der Seltenen Erden eine durchschlagende Verbesserung gegenüber der Elution mit Citronensäure. So untersuchten F F i t s c h und D. R u s s e l 42-43) den Einfluss der Nitrilotriessigsäure, Hydrazinodiessigsäure, Benzyliminodiessigsäure und der o-Carboxyanilin-N-N-diessigsäure auf die Trennung der Seltenen Erden. F.H. S p e d d i n g und Mitarbeiter 53/59) brachten die Äthylendiamintetraessigsäure, L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r 44) die o-Cyclohexandiaminotetraessigsäure zur Anwendung. Die Einführung einer Sekundärsäule im Wasserstoff-Stadium, wie dies bei der Citratmethode der Fall ist, lässt sich bei Komplexierung mit N-Polyessigsäuren nicht ermöglichen, da diese Säuren auf Grund ihrer Schwer-

Löslichkeit in Wasser während des Komplexbildungsvorganges ausfallen und dadurch den Effekt verschlechtern.

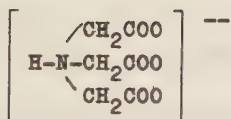
Die Struktur der von uns verwendeten Nitrilotriessigsäure und deren Ionen folgt aus ihrem Dissoziationsgleichgewicht:



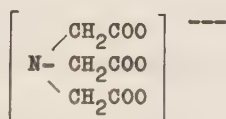
$(\text{H}_3\text{X})$



$(\text{H}_2\text{X})^-$



$(\text{HX})^{--}$



$(\text{X})^{---}$

Sie ist in erster Linie eine starke zweiprotonige Säure, während das dritte Proton erst bei hohen  $\text{p}_\text{H}$ -Werten abgegeben wird. Durch Aufnahme und Auswertung von Titrationskurven hat G. S c h w a r z e n b a c h und E. F r e i t a g 57) für die thermodynamischen Aciditätskonstanten die folgenden Werte gefunden:

$$K_1 = \frac{(\text{H}_3\text{X})}{(\text{H}_2\text{X}^-) (\text{H}^+)} = 10^{1,89}$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}_2\text{X}^-)}{(\text{HX}^{--}) (\text{H}^+)} = 10^{2,94}$$

$$K_3 = \frac{(\text{HX}^{--})}{(\text{X}^{---}) (\text{H}^+)} = 10^{9,73}$$

Neben der Bestimmung von Bildungskonstanten der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallkomplexe der Nitrilotriessigsäure gelang es G. S c h w a r z e n b a c h 55-57) und L. H a r - t i n g e r 45) unabhängig voneinander, auch die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Seltenerden-Komplexe zu berechnen. D. E c k a r d t 60) wies ausserdem die Beständigkeit verschiedener vom  $p_H$  abhängiger Komplexformen nach. Da die Nitrilotriessigsäure mit den Seltenen Erden innerhalb geforderter  $p_H$ -Bereiche stabile Komplexe bildet, deren Stabilitätskonstanten in ausreichendem Maße verschieden sind, eignet sie sich als vorteilhaftes Elutionsmittel bei der Trennung von Seltenen Erden.

### 3.) Die Herstellung der Ionenaustauschersäulen.

In einfachster Form ist die Austauschersäule ein mit Ionenaustauschermaterial gefülltes Glasrohr, welches am unteren Ende mit einem Hahn versehen ist, mit dessen Hilfe man die Strömungsgeschwindigkeit beliebig regulieren kann. Zur Herstellung wurden Glasrohre vom Durchmesser 2,4 cm und einer Rohrlänge von 130 cm an einem Gestell senkrecht angebracht. Die Rohre wurden am oberen und unteren Ende mit durchbohrten Gummistopfen und eingeführten Glasröhrchen versehen. Die nun unten verschlossenen Säulen füllt man mit Wasser und beschickt sie bis zur gewünschten Höhe des Filterbettes von etwa 120 cm mit Austauschermaterial. Durch diese Einschlämmung war eine gleichmässige Benetzung des Harzes, sowie die restlose Verdrängung der Luft aus der Säule, garantiert. Dieser Umstand ist insofern von Wichtigkeit, als die Wirksamkeit einer Austauschersäule stark erniedrigt wird, wenn sich Luftblasen zwischen den Harzteilen befinden, die den beim Austausch stattfindenden Diffusionsvorgang der Ionen störend beeinflussen. Die

Einzelnen Austauschersäulen konnten je nach den Versuchsbedingungen, durch Steigrohre verbunden, zu variablen Säulensystemen gekoppelt werden, wobei jede einzelne Säule als "Erstsäule" im einen System, als "Folgesäule" im anderen System fungieren kann. Bewegliche Zuleitungen für Erdenlösung,  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, Komplexon und Spülwasser ermöglichten eine je nach Versuchsbedingungen gewünschte Beschickung der einzelnen Säulen. Die für die verschiedenen Versuchsreihen verwendeten Säulen- anordnungen unterschieden sich lediglich in der Zahl ihrer gekoppelten Säulen, sowie in der Art der Beladung der Folgesäulen.

#### 4.) Die Beladung der Austauschersäulen mit Seltenerden und Schwermetall.

---

##### a) Herstellung der Lösungen:

Die Erdenlösung wurde durch Auflösen eines Oxydgemisches in verdünnter Salzsäure und anschließender Verdünnung auf eine Konzentration von 20g/Liter (2%ige Lösung, bezogen auf Oxyd) gewonnen. Das hierfür notwendige Oxydgemisch konnte nach der von W. N o d d a c k und G. O e r t e l 54) entwickelten Trennmethode erhalten werden. Um den Überschuss an Wasserstoffionen zu entfernen und damit einen hohen Beladungsgrad zu ermöglichen, wurde mit Ammoniak soweit neutralisiert ( $p_H = 3,0$ ), dass die Seltenerden gerade noch in Lösung bleiben. Zur Beladung mit  $\text{Cu}^{++}$  wurde eine 2%ige  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, bezogen auf  $\text{CuSO}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ , angesetzt.

##### b.) Beladungsvorgang:

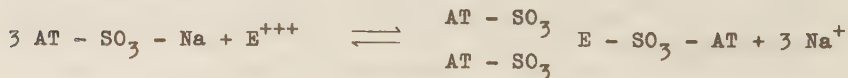
Beim handelsüblichen Lewatit S 100 sind die Wasserstoff-Atome in den austauschaktiven  $\text{SO}_3\text{-H}$ -Austauschergruppen durch Na-Atome ersetzt. So befindet sich jede mit Lewatit S 100 gefüllte Austauschersäule im sogenannten Na-Stadium. Die Sättigungsbeladung mit Seltenerden erfolgt durch Beschickung einer Säule mit der Lösung von Seltenerden-Chloriden bei einer definierten

Fließgeschwindigkeit. Bei vorliegenden Versuchen betrug diese für die Beladung  $4/3 \text{ cm pro cm}^2$  und Minute. Die nach Durchlauf am unteren Ende der Säule abtropfende Lösung wird laufend mit Oxalsäure auf Seltene Erden untersucht. Bei Erdendurchbruch, der sich durch eine positive Oxalatreaktion anzeigt, wird die Zufuhr unterbrochen. Das Harz, welches nun den Grad der Sättigungsbeladung erreicht hat, wird mit destilliertem Wasser von nicht ausgetauschten, im Überschuss vorhandenen Erdenionen freigewaschen. Da die dreiwertigen Erdenionen infolge ihrer grösseren Harzaffinität das einwertige Na-Ion vollständig verdrängt haben, befindet sich die Austauschersäule jetzt im E-Stadium. (E=Seltene Erden) In analoger Weise erfolgt die Beladung einer Säule mit Kupfer durch Beschickung des Harzes mit einer 2%igen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Eine so behandelte Säule befindet sich demnach im Cu-Stadium. Da der verwendete Komplexbildner als Trinatriumsalz zur Anwendung gelangt, liegt nach erfolgter Elution das Harz wieder im Na-Stadium vor, so dass es zur Herstellung der bei späteren Versuchen verwendeten Na-Säulen keiner gesonderten Beladung mehr bedarf.

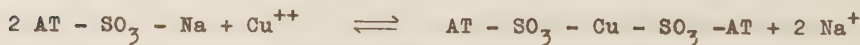
### c.) Die Beladungsreaktionen:

Der Ionenaustausch bei der Beladung der Austauschersäulen mit Seltenen Erden und Kupfer kann durch folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden:

Beladung mit  $\text{E}^{+++}$ :



Beladung mit  $\text{Cu}^{++}$ :



## 5.) Die Elution mit Nitrilotriessigsäure.

### a) Herstellung der Elutionslösung:

Bei sämtlichen Versuchen wurde Nitrilotriessigsäure als Komplexon verwendet. 100 g des Trinatriumsalzes dieser Säure wurden in 5 Liter destilliertem Wasser gelöst und mit Salzsäure auf den für die Trennungen erforderlichen  $p_H$  eingestellt.

### b) Der Elutionsvorgang:

Das mit Seltenerden beladene Austauschermaterial wird mit Eluierlösung beschickt, wobei die vom Harz gebundenen Erdenionen komplexchemisch fixiert werden. Je nach der durch den Versuch gegebenen Säulenordnung gelangt nun dieser Erdenkomplex entweder auf eine im Na-Stadium oder im Cu-Stadium befindliche Sekundärsäule, die mit der Primärsäule durch ein Steigrohr verbunden ist. In dieser zweiten Säule werden die Komplexe je nach den Beladungsverhältnissen in verschiedenen starkem Maße zerlegt, wodurch die Erdenionen einer weiteren Austauschmöglichkeit unterliegen. Der Erdendurchbruch ist bei Verwendung einer Cu-Sekundärsäule optisch gut erkennbar, da die Erden-Kupfer-Grenzschicht einen intensiven Farbunterschied ausweist. Arbeitet man hingegen mit einer Zweitsäule im Na-Stadium, so ist der Durchbruch durch laufende Oxalatreaktionen festzustellen. Nach Durchlauf der Cu- bzw. Na-Komplexlösung werden die erdenhaltigen Fraktionen in vorgegebener Grösse entnommen.

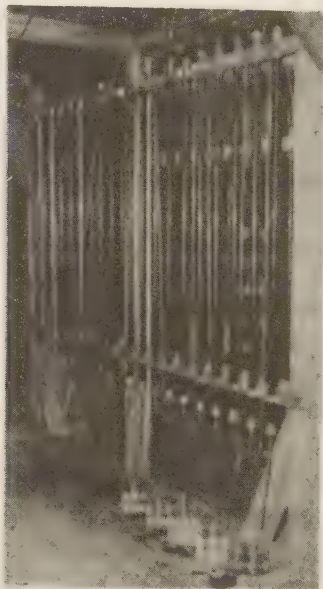
## 6.) Die Rückgewinnung der Erden aus den Fraktionen und deren analytische Auswertung.

Zur Zerstörung der Komplexe werden die erdenhaltigen Fraktionen angesäuert und erhitzt. Die Oxalate der Seltenen Erden fällt man durch Zugabe von etwa 25 g kristallisierter

Oxalsäure pro Liter Komplexlösung. Danach wird zur Vervollständigung der Fällung Ammoniak eingetropft, bis die Lösung einen  $p_H$  von etwa 2,5 erreicht hat. Nach mehrstündigem Stehen lassen filtriert man den Niederschlag ab und verglüht bei  $800^{\circ} \text{C}$  zum Oxyd.

Bei einer Zweitsäule im Cu-Stadium enthalten die Kopffractionen stets etwas Kupfer, welches durch Ammoniak-Umfällungen entfernt werden kann.

Die nach diesem Prozeß angefallenen Oxydgemische wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie analysiert.



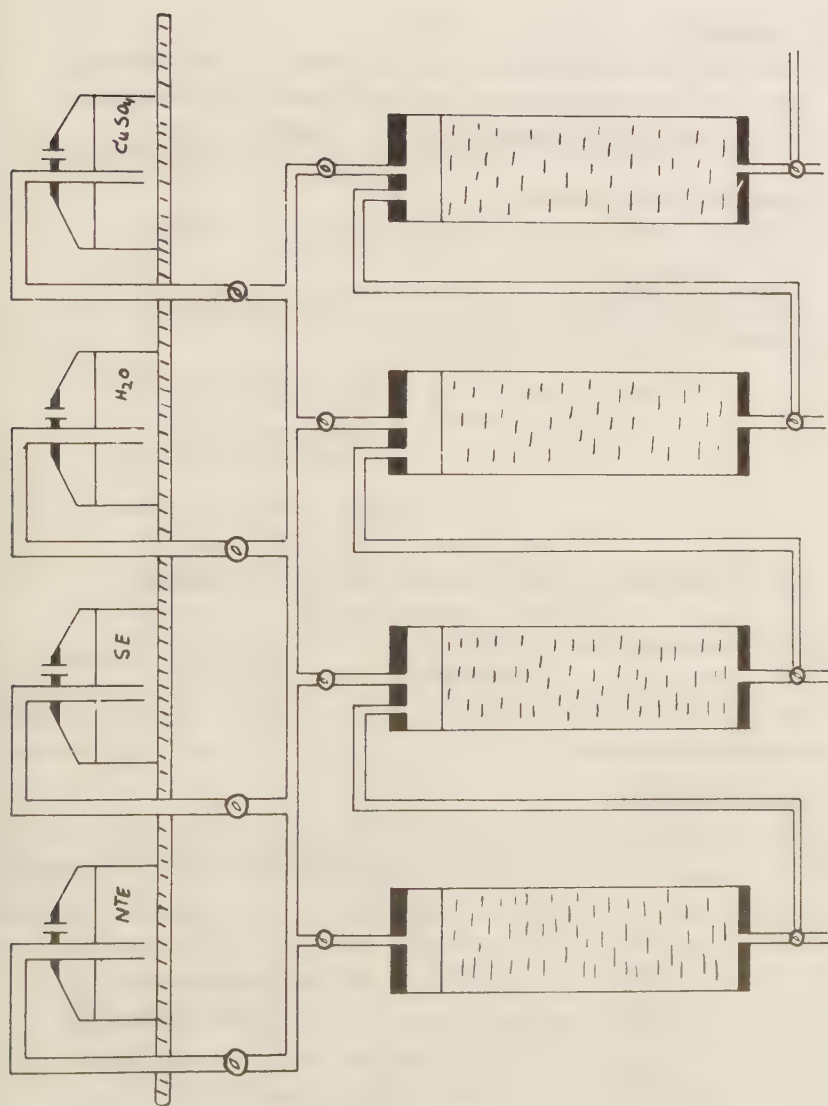


Abb. 1) Schematische Darstellung des Säulensystems.

#### IV. Versuche:

- 1.) Über die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Kolonnenlänge und dem Beladungszustand des Harzes bei der Trennung von Yttererden am Ionenaustauscher Lewatit S 100

Feststehende Versuchsdaten:

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge, Filterbetthöhe 117 cm;

Austauscher: Lewatit S 100, 0,2 - 0,6 mm Korngröße;

Zusammensetzung des Oxydgemisches:

Er = 21,3 %

Ho = 3,2 %

Dy = 13,1 %

Y = 61,2 %

Tb = 0,6 %

Gd = 0,6 %

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz) als 2%ige Lösung; 2

Fließgeschwindigkeit: 2/3 cm pro cm Säulenquerschnitt und Minute;

pH: 4,5

Fraktionen: 1000 cm<sup>3</sup>

#### Versuchsübersicht:

| Vers.Nr. | Säule I (Erden)<br>E <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g) | Säule II<br>Beladungsart | Säule III<br>Beladungsart | Säule IV<br>Beladungsart |
|----------|------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1        | 59,1                                                 | -                        | -                         | -                        |
| 2        | 67,4                                                 | Na                       | -                         | -                        |
| 3        | 56,3                                                 | Na                       | Na                        | -                        |
| 4        | 67,3                                                 | Na                       | Na                        | Na                       |
| 5        | 63,6                                                 | Cu                       | -                         | -                        |
| 6        | 59,7                                                 | Cu                       | Cu                        | -                        |
| 7        | 59,5                                                 | Cu                       | Cu                        | Cu                       |
| 8        | 58,2                                                 | Na                       | Cu                        | -                        |
| 9        | 61,5                                                 | Na                       | Cu                        | Cu                       |

2.) Über den Einfluß der Acidität des Eluanten auf den Trenneffekt bei der Trennung der Yttererden am Ionenaustauscher Lewatit S 100.

a) Untersuchungen an Zwei- bzw. Dreistoffsystemen:

Feststehende Versuchsdaten:

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge, Filterbetthöhe 117 cm;

Austauscher: Lewatit S 100, 0,2 - 0,6 mm Korngröße;

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz) als 2%ige Lösung;

Fließgeschwindigkeit: 2/3 cm pro cm<sup>2</sup> Säulenquerschnitt und Minute;

Faktionen: 1000 cm<sup>3</sup>;

Zusammensetzung der Oxydgemische:

Gemisch A : Cp 24%; Yb 76%;

Gemisch B : Yb 79%; Tm 18%; Er 3%;

Gemisch C : Er 59%; Ho 7,5%; Dy 33,5%;

Versuchsübersicht:

| Vers.Nr. | p <sub>H</sub> d.Eluanten | Vers.Nr. | p <sub>H</sub> d.Eluanten | Vers.Nr. | p <sub>H</sub> d.Elut |
|----------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|-----------------------|
| A/1      | 8                         | B/1      | 8                         | C/1      | 8                     |
| A/2      | 7                         | B/2      | 7                         | C/2      | 7                     |
| A/3      | 6                         | B/3      | 6                         | C/3      | 6                     |
| A/4      | 5                         | B/4      | 5                         | C/4      | 5                     |
| A/5      | 4                         | B/5      | 4                         | C/5      | 4                     |

b.) Untersuchungen am Yttererdengemisch, bestehend aus 6 Elementen:

Feststehende Versuchsdaten:

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge, Filterbetthöhe 117 cm;

Austauscher: Lewatit S 100, 0,2 - 0,6 mm Korngröße;

Zusammensetzung des Oxydgemisches:

Cp 5,6%

Yb 31,0%

Tm 7,4%

Er 28,0%

Ho 8,5%

Dy 19,5%

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz)  
als 2%ige Lösung;

Fließgeschwindigkeit:  $\frac{2}{3}$  cm pro cm<sup>2</sup> Säulenquerschnitt  
und Minute;

Fraktionen: 1000 cm<sup>3</sup>;

Versuchsübersicht:

| Versuchs-Nr. | p <sub>H</sub> des Eluanten |
|--------------|-----------------------------|
| D/1          | 3,5                         |
| D/2          | 4,0                         |
| D/3          | 4,5                         |
| D/4          | 5,0                         |
| D/5          | 5,5                         |
| D/6          | 6,0                         |

c.) Versuche bei Veränderung des p<sub>H</sub>-Wertes während  
der Trennung:

Feststehende Versuchsdaten:

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge, Filter-  
betthöhe 117 cm;

Austauscher: Lewatit S 100, 0,2 - 0,6 mm Korngröße;

Zusammensetzung des Oxydgemisches: Wie bei den  
Versuchen unter b.)

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz)  
als 2%ige Lösung;

Fließgeschwindigkeit:  $2/3$  cm pro  $\text{cm}^2$  Säulenquerschnitt und Minute;

Fraktionen:  $1000 \text{ cm}^3$ ;

Versuchsübersicht:

| Versuchs-Nr. | Beladungsmenge<br>$\text{E}_2\text{O}_3$ (g) | Anzahl der<br>Cu-Folgesäulen |
|--------------|----------------------------------------------|------------------------------|
| E/1          | 80                                           | 1                            |
| E/2          | 60                                           | 2                            |

Der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert des Eluanten wurde während der Elution wie folgt verändert:

Trennschema Versuch E/1:

Trennschema Versuch E/2

|                                              |                                              |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Von 0 - 1,2 ltr. bei $\text{p}_\text{H}$ 3,5 | Von 0 - 0,9 ltr. bei $\text{p}_\text{H}$ 3,5 |
| " 1,2- 5,6 " " " 4,0                         | " 0,9- 4,2 " " " 4,0                         |
| " 5,6- 6,5 " " " 4,5                         | " 4,2- 4,9 " " " 4,5                         |
| " 6,5-10,0 " " " 5,0                         | " 4,9- 7,5 " " " 5,0                         |
| " 10,0-Ende " " " 5,5                        | " 7,5- Ende " " " 5,5                        |

# V. Ergebnisse:

## 1.) Zu den Versuchen über die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Kolonnenlänge und dem Beladungszustand.

Zur Veranschaulichung des Trenneffektes und des Trennverlaufes sind die Analysenergebnisse der einzelnen Versuche tabellarisch aufgeführt, wobei sich die prozentualen Angaben als Molprocente verstehen.

Tabelle 1 (Versuch 1)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,9       | 48        | 2         | 4         | 46       | -         | -         |
| 2             | 5,7       | 50        | 3         | 4         | 43       | -         | -         |
| 3             | 9,6       | 42        | 4         | 7         | 47       | -         | -         |
| 4             | 8,8       | 39        | 3         | 10        | 48       | -         | -         |
| 5             | 7,1       | 26        | 4         | 14        | 56       | -         | -         |
| 6             | 6,7       | 8         | 4         | 25        | 62       | 1         | -         |
| 7             | 5,9       | 1         | 1         | 17        | 79       | 1         | 1         |
| 8             | 5,3       | -         | -         | 5         | 94       | -         | 1         |
| 9             | 4,9       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 10            | 2,2       | -         | -         | -         | 98       | -         | 2         |

Abbildung 2 gibt den Elutionsverlauf wieder. Hierbei sollen die zur Veranschaulichung des Trennverlaufes unmassgeblichen geringen Anteile an Tb und Gd unberücksichtigt bleiben.

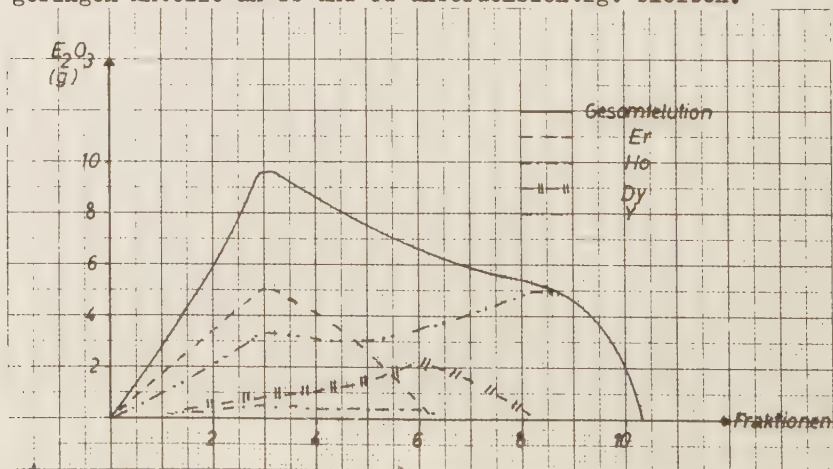


Abb. 2) Elutionsverlauf bei Verwendung einer E-Säule

Tabelle 2 (Versuch 2)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 1,0       | 76        | 6         | 8         | 10       | -         | -         |
| 2             | 1,7       | 80        | 4         | 7         | 9        | -         | -         |
| 3             | 2,6       | 78        | 4         | 7         | 11       | -         | -         |
| 4             | 2,9       | 76        | 4         | 7         | 13       | -         | -         |
| 5             | 2,9       | 67        | 4         | 9         | 20       | -         | -         |
| 6             | 3,0       | 69        | 5         | 10        | 16       | -         | -         |
| 7             | 3,3       | 55        | 6         | 10        | 29       | -         | -         |
| 8             | 3,1       | 46        | 7         | 15        | 32       | -         | -         |
| 9             | 3,1       | 22        | 6         | 23        | 48       | 1         | -         |
| 10            | 3,6       | 8         | 6         | 34        | 51       | 1         | -         |
| 11            | 3,6       | 2         | 2         | 35        | 60       | 1         | -         |
| 12            | 4,2       | 1         | 1         | 22        | 75       | 1         | -         |
| 13            | 4,5       | 1         | 1         | 12        | 85       | 1         | -         |
| 14            | 3,8       | -         | -         | 6         | 93       | 1         | -         |
| 15            | 3,5       | -         | -         | 2         | 97       | 1         | -         |
| 16            | 3,7       | -         | -         | 1         | 98       | -         | 1         |
| 17            | 3,9       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 18            | 3,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 19            | 3,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 20            | 3,6       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 21            | 2,6       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |

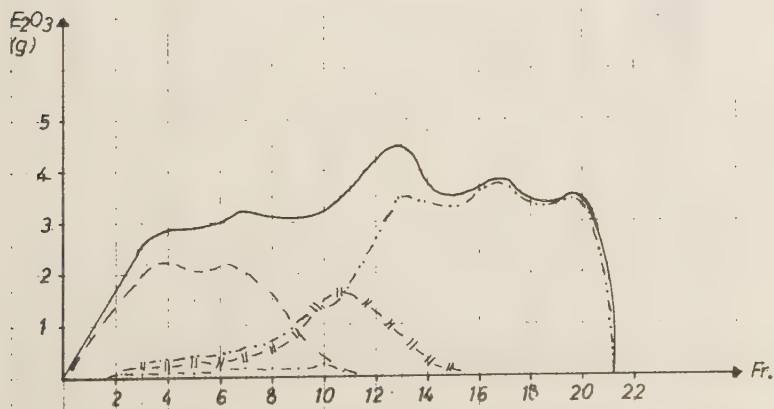


Abb. 3) Elutionsverlauf bei Verwendung einer Na-Folgesäule

Tabelle 3 (Versuch 3)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 0,2       | 89        | 4         | 5         | 2        | -         | -         |
| 2             | 1,2       | 87        | 5         | 5         | 3        | -         | -         |
| 3             | 2,0       | 81        | 5         | 8         | 6        | -         | -         |
| 4             | 2,4       | 75        | 5         | 8         | 12       | -         | -         |
| 5             | 2,7       | 74        | 4         | 9         | 13       | -         | -         |
| 6             | 2,9       | 72        | 6         | 10        | 12       | -         | -         |
| 7             | 2,9       | 56        | 7         | 15        | 22       | -         | -         |
| 8             | 2,8       | 36        | 8         | 20        | 36       | -         | -         |
| 9             | 3,2       | 13        | 8         | 33        | 45       | 1         | -         |
| 10            | 2,6       | 3         | 4         | 36        | 56       | 1         | -         |
| 11            | 2,7       | 2         | 3         | 33        | 61       | 1         | -         |
| 12            | 2,5       | 1         | 1         | 21        | 76       | 1         | -         |
| 13            | 2,6       | 1         | 1         | 13        | 84       | 1         | -         |
| 14            | 2,4       | -         | -         | 6         | 92       | 2         | -         |
| 15            | 2,4       | -         | -         | 3         | 95       | 1         | 1         |
| 16            | 2,3       | -         | -         | 1         | 97       | 1         | 1         |
| 17            | 2,5       | -         | -         | -         | 98       | 1         | 1         |
| 18            | 2,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 19            | 2,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 20            | 2,5       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 21            | 2,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 22            | 2,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 23            | 2,6       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 24            | 1,3       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |

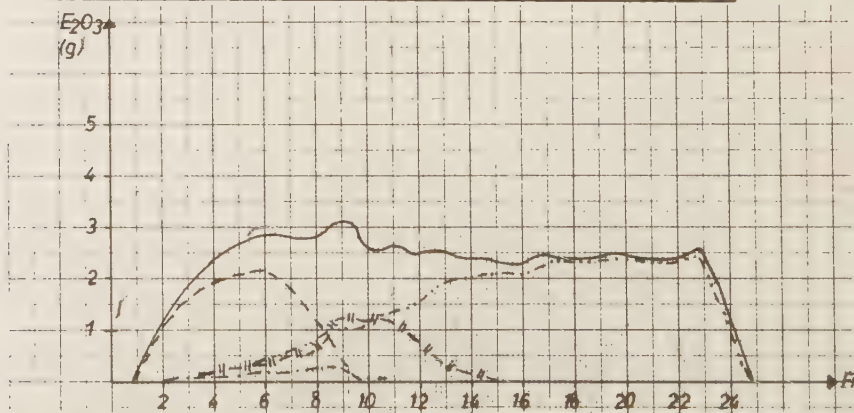


Abb. 4) Elutionsverlauf bei Verwendung von zwei Na-Folgesäulen

Tabelle 4 (Versuch 4)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 1,0       | 73        | 6         | 9         | 12       | -         | -         |
| 2             | 1,6       | 78        | 7         | 12        | 3        | -         | -         |
| 3             | 1,8       | 78        | 6         | 9         | 7        | -         | -         |
| 4             | 2,1       | 70        | 4         | 11        | 15       | -         | -         |
| 5             | 2,2       | 65        | 5         | 12        | 16       | -         | -         |
| 6             | 2,3       | 68        | 5         | 9         | 18       | -         | -         |
| 7             | 2,3       | 62        | 5         | 11        | 22       | -         | -         |
| 8             | 2,5       | 58        | 7         | 13        | 22       | -         | -         |
| 9             | 2,7       | 49        | 8         | 12        | 31       | -         | -         |
| 10            | 2,9       | 32        | 10        | 26        | 32       | -         | -         |
| 11            | 2,4       | 13        | 7         | 35        | 44       | 1         | -         |
| 12            | 2,2       | 4         | 6         | 34        | 55       | 1         | -         |
| 13            | 2,0       | 2         | 4         | 34        | 59       | 1         | -         |
| 14            | 2,0       | 1         | 2         | 30        | 66       | 1         | -         |
| 15            | 2,1       | 1         | 1         | 25        | 72       | 1         | -         |
| 16            | 2,0       | -         | 1         | 17        | 80       | 2         | -         |
| 17            | 2,1       | -         | 1         | 10        | 87       | 2         | -         |
| 18            | 1,9       | 1         | 1         | 4         | 91       | 2         | 1         |
| 19            | 2,0       | -         | -         | 2         | 95       | 2         | 1         |
| 20            | 2,1       | -         | -         | 1         | 97       | 1         | 1         |
| 21            | 1,9       | -         | -         | 1         | 97       | 1         | 1         |
| 22            | 1,8       | -         | -         | -         | 98       | 1         | 1         |
| 23            | 2,0       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 24            | 2,0       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 25            | 2,3       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 26            | 2,4       | -         | -         | -         | 98       | -         | 2         |
| 27            | 2,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 28            | 2,6       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 29            | 2,5       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 30            | 3,7       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 31            | 2,5       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |

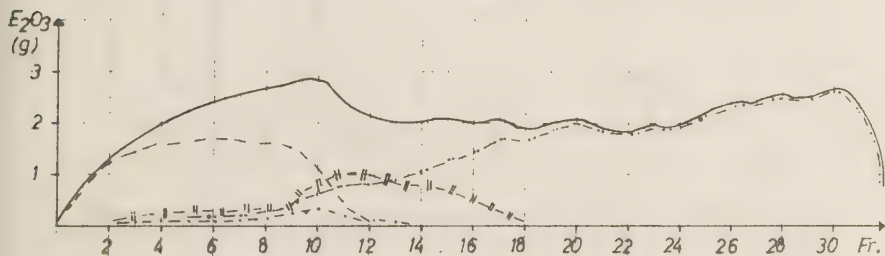


Abb. 5) Elutionsverlauf bei Verwendung von drei Na-Folgesäulen

Tabelle 5 (Versuch 5)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,0       | 99,5      | 0,5       | -         | -        | -         | -         |
| 2             | 4,2       | 95        | 4         | 1         | -        | -         | -         |
| 3             | 4,2       | 76        | 10        | 14        | -        | -         | -         |
| 4             | 3,7       | 55        | 10        | 27        | 8        | -         | -         |
| 5             | 3,1       | 20        | 8         | 27        | 45       | -         | -         |
| 6             | 3,3       | 5         | 7         | 24        | 64       | -         | -         |
| 7             | 4,1       | 1         | 3         | 29        | 67       | 0,5       | -         |
| 8             | 4,2       | -         | 2         | 28        | 69       | 0,5       | -         |
| 9             | 4,2       | -         | -         | 21        | 78       | 0,5       | -         |
| 10            | 4,0       | -         | -         | 22        | 76       | 2         | -         |
| 11            | 4,3       | -         | -         | 13        | 87       | 1         | -         |
| 12            | 4,0       | -         | -         | 3         | 95       | 2         | -         |
| 13            | 3,8       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 14            | 3,8       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 15            | 4,0       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 16            | 4,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 17            | 2,1       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |

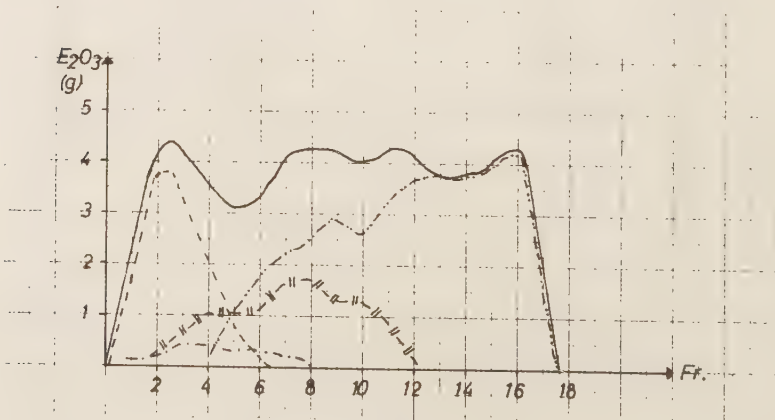


Abb. 6) Elutionsverlauf bei Verwendung einer Cu-Folgesäule

Tabelle 6 (Versuch 6)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,2       | 99,5      | 0,5       | -         | -        | -         | -         |
| 2             | 4,5       | 99        | 1,5       | -         | -        | -         | -         |
| 3             | 4,4       | 83        | 14        | 3         | -        | -         | -         |
| 4             | 3,9       | 15        | 30        | 55        | -        | -         | -         |
| 5             | 3,8       | 2         | 6         | 78        | 13       | 1         | -         |
| 6             | 3,0       | 1         | -         | 33        | 65       | 1         | -         |
| 7             | 2,9       | 1         | -         | 10        | 89       | -         | -         |
| 8             | 2,6       | -         | -         | 5         | 94       | 1         | -         |
| 9             | 2,9       | -         | -         | 2         | 96       | 2         | -         |
| 10            | 2,8       | -         | -         | 1         | 98,5     | 0,5       | -         |
| 11            | 2,9       | -         | -         | -         | 99,5     | 0,5       | -         |
| 12            | 2,9       | -         | -         | -         | 99,5     | 0,5       | -         |
| 13            | 3,1       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 14            | 3,3       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 15            | 3,8       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1,0       |
| 16            | 4,2       | -         | -         | -         | 98       | -         | 2,0       |
| 17            | 4,5       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1,0       |
| 18            | 2,0       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1,0       |

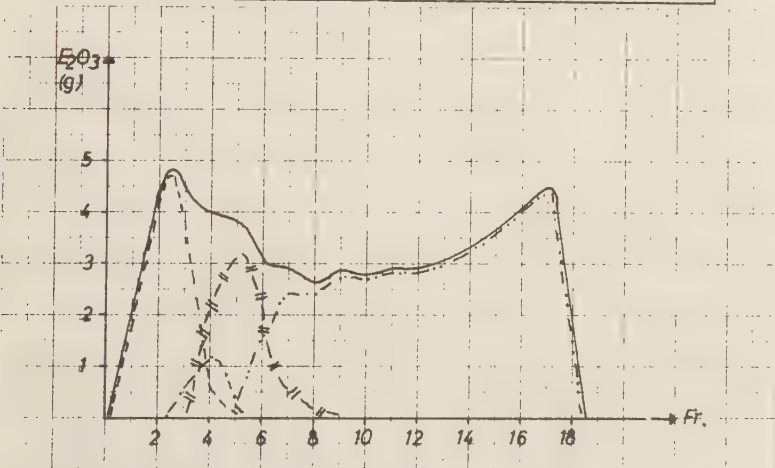


Abb. 7) Elutionsverlauf bei Verwendung von zwei Cu-Folgesäulen

Tabelle 7 (Versuch 7)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,4       | 99,99     | -         | -         | -        | -         | -         |
| 2             | 5,0       | 99        | 1         | -         | -        | -         | -         |
| 3             | 4,9       | 65        | 23        | 12        | -        | -         | -         |
| 4             | 4,5       | 2         | 23        | 75        | -        | -         | -         |
| 5             | 3,8       | -         | 1         | 54        | 45       | -         | -         |
| 6             | 3,1       | -         | -         | 1,0       | 98       | 1         | -         |
| 7             | 2,8       | -         | -         | -         | 99,5     | 0,5       | -         |
| 8             | 2,8       | -         | -         | -         | 99,5     | 0,5       | -         |
| 9             | 2,9       | -         | -         | -         | 99,5     | 0,5       | -         |
| 10            | 2,9       | -         | -         | -         | 99,5     | 0,5       | -         |
| 11            | 3,0       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 12            | 3,2       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 13            | 3,3       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 14            | 3,6       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 15            | 3,4       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 16            | 4,1       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 17            | 3,3       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |

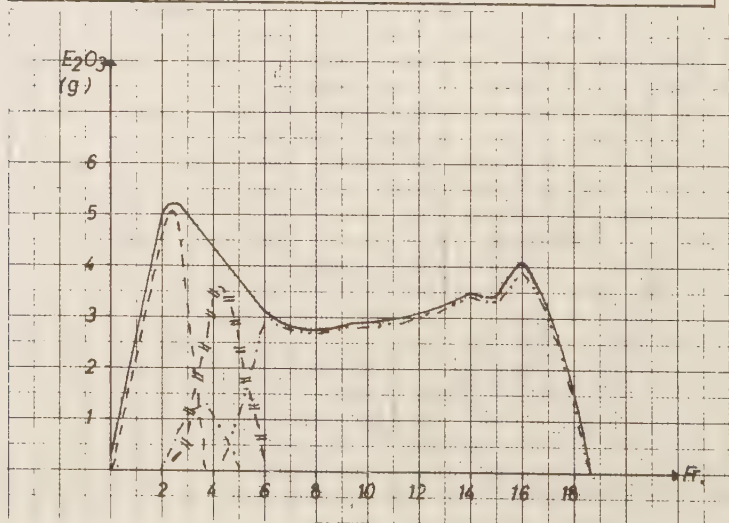


Abb. 8) Elutionsverlauf bei Verwendung von drei Cu-Folgesäulen

Tabelle 8 (Versuch 8)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 3,0       | 97        | 2         | 1         | -        | -         | -         |
| 2             | 5,0       | 84        | 9         | 7         | -        | -         | -         |
| 3             | 4,8       | 56        | 11        | 26        | 7        | -         | -         |
| 4             | 4,1       | 22        | 8         | 31        | 39       | -         | -         |
| 5             | 3,8       | 6         | 6         | 33        | 54       | 1         | -         |
| 6             | 3,8       | 3         | 2         | 32        | 62       | 1         | -         |
| 7             | 3,0       | 1         | 2         | 21        | 75       | 1         | -         |
| 8             | 2,6       | 1         | 1         | 12        | 85       | 1         | -         |
| 9             | 2,4       | -         | -         | 7         | 92       | 1         | -         |
| 10            | 2,4       | -         | -         | 3         | 95       | 1         | 1         |
| 11            | 2,3       | -         | -         | 2         | 97       | 1         | 1         |
| 12            | 2,4       | -         | -         | 1         | 97       | 1         | 1         |
| 13            | 2,4       | -         | -         | -         | 98       | 1         | 1         |
| 14            | 2,5       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 15            | 2,4       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 16            | 2,6       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 17            | 2,7       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 18            | 3,0       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 19            | 3,0       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |

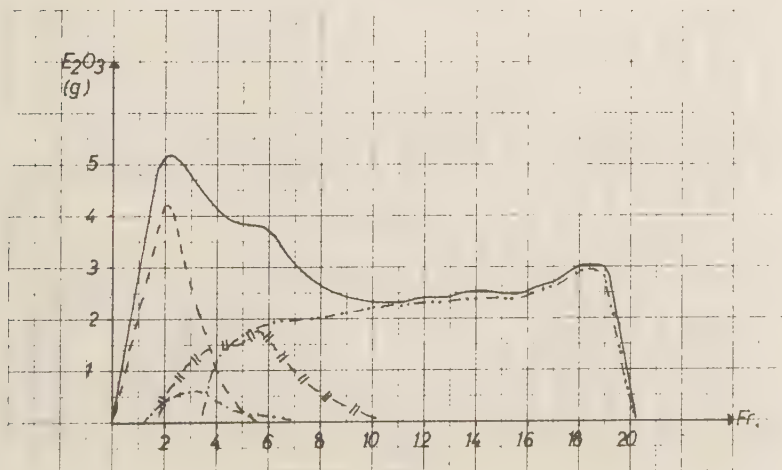


Abb. 9) Elutionsverlauf bei Verwendung einer Na- und einer Cu-Folgesäule

Tabelle 9 (Versuch 9)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% | Y<br>M-% | Tb<br>M-% | Gd<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1             | 1,9       | 99,5      | 0,5       | -         | -        | -         | -         |
| 2             | 5,0       | 96        | 3         | 1         | -        | -         | -         |
| 3             | 5,4       | 66        | 12        | 12        | -        | -         | -         |
| 4             | 4,6       | 14        | 20        | 66        | -        | -         | -         |
| 5             | 3,6       | 2         | 3         | 42        | 52       | 1         | -         |
| 6             | 3,6       | 1         | 1         | 19        | 78       | 1         | -         |
| 7             | 3,1       | -         | -         | 7         | 90       | 2         | 1         |
| 8             | 3,7       | -         | -         | 4         | 94       | 1         | 1         |
| 9             | 3,5       | -         | -         | 2         | 96       | 1         | 1         |
| 10            | 3,7       | -         | -         | 1         | 97       | 1         | 1         |
| 11            | 3,1       | -         | -         | -         | 98       | 1         | 1         |
| 12            | 3,0       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 13            | 2,9       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 14            | 3,2       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 15            | 2,3       | -         | -         | -         | 99       | -         | 1         |
| 16            | 2,1       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 17            | 2,2       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 18            | 2,3       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |
| 19            | 2,3       | -         | -         | -         | 99,5     | -         | 0,5       |

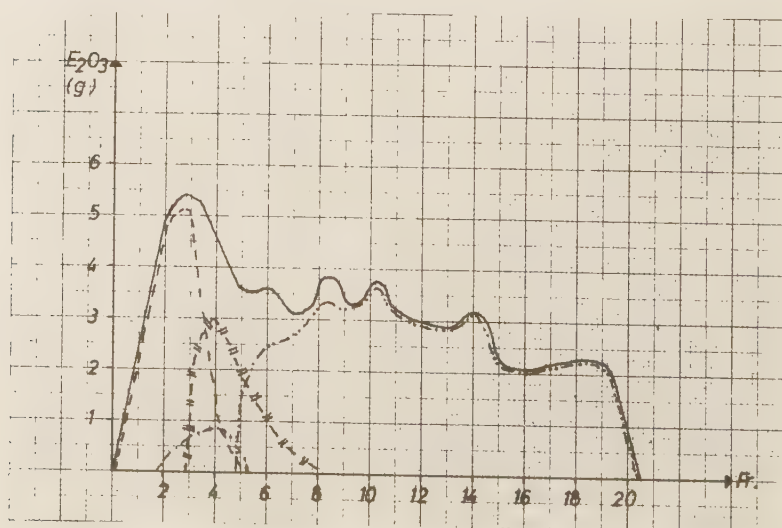


Abb. 10) Elutionsverlauf bei Verwendung einer Na- und zweier Cu-Folgesäulen

2.) Zu den Versuchen über den Einfluss der Acidität des Elutionsmittels auf den Trenneffekt.

a) Ergebnisse der Versuchsreihen A, B und C:

Die Gesamtelutionsmengen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

| Vers. Nr. | $E_2O_3$ g | Vers. Nr. | $E_2O_3$ g | Vers. Nr. | $E_2O_3$ g |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| A/1       | 82,6       | B/1       | 74,1       | C/1       | 67,4       |
| A/2       | 68,4       | B/2       | 60,1       | C/2       | 57,7       |
| A/3       | 53,2       | B/3       | 58,4       | C/3       | 78,3       |
| A/4       | 68,5       | B/4       | 53,4       | C/4       | 64,9       |
| A/5       | 51,5       | B/5       | 54,8       | C/5       | 73,1       |

Eine Übersicht über die Anzahl der erdenhaltigen Fraktionen gibt die folgende Aufstellung:

Tabelle 11

| Vers. Nr. | Frakt. Zahl | Vers. Nr. | Frakt. Zahl | Vers. Nr. | Frakt. Zahl |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| A/1       | 9           | B/1       | 9           | C/1       | 9           |
| A/2       | 8           | B/2       | 9           | C/2       | 9           |
| A/3       | 7           | B/3       | 9           | C/3       | 13          |
| A/4       | 10          | B/4       | 9           | C/4       | 9           |
| A/5       | 10          | B/5       | 11          | C/5       | 15          |

In Tabelle 12 sind die durchschnittlich eluierten g-Mengen an Erden-Oxyd pro Fraktion (= 1 Liter) aufgeführt.

Tabelle 12

| Vers.Nr. | $E_2O_3$ (g) | Vers.Nr. | $E_2O_3$ (g) | Vers.Nr. | $E_2O_3$ (g) |
|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|
| A/1      | 9,18         | B/1      | 8,32         | C/1      | 7,48         |
| A/2      | 8,55         | B/2      | 6,69         | C/2      | 6,42         |
| A/3      | 7,61         | B/3      | 6,50         | C/3      | 6,02         |
| A/4      | 6,85         | B/4      | 5,94         | C/4      | 7,20         |
| A/5      | 5,15         | B/5      | 4,97         | C/5      | 4,87         |

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Zusammensetzung der Fraktionen in den einzelnen Versuchsreihen. Die prozentuellen Angaben verstehen sich als Molprozente.

Tabelle 13 (Versuch A/1)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 4,7       | 49        | 51        |
| 2             | 9,5       | 33        | 67        |
| 3             | 10,3      | 29        | 71        |
| 4             | 10,5      | 27,5      | 72,5      |
| 5             | 10,4      | 25,5      | 74,5      |
| 6             | 9,9       | 22,5      | 77,5      |
| 7             | 8,8       | 18        | 82        |
| 8             | 9,9       | 10,5      | 89,5      |
| 9             | 8,6       | 1         | 99        |

Tabelle 14 (Versuch A/2)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 4,6       | 49        | 51        |
| 2             | 9,2       | 34        | 66        |
| 3             | 11,0      | 28        | 72        |
| 4             | 11,0      | 26,5      | 73,5      |
| 5             | 10,9      | 21        | 79        |
| 6             | 9,8       | 15        | 85        |
| 7             | 9,4       | 7         | 93        |
| 8             | 2,5       | 4         | 96        |

Tabelle 15 (Versuch A/3)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,2       | 57,5      | 42,5      |
| 2             | 7,4       | 36        | 64        |
| 3             | 7,0       | 29        | 71        |
| 4             | 9,3       | 25,5      | 74,5      |
| 5             | 11,1      | 21        | 79        |
| 6             | 9,5       | 12        | 88        |
| 7             | 6,7       | 5         | 95        |

Tabelle 16 (Versuch A/4)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,3       | 56        | 44        |
| 2             | 7,8       | 34        | 66        |
| 3             | 8,4       | 28        | 72        |
| 4             | 8,3       | 27        | 73        |
| 5             | 8,2       | 25        | 75        |
| 6             | 7,8       | 24        | 76        |
| 7             | 7,3       | 19        | 81        |
| 8             | 7,8       | 12        | 88        |
| 9             | 7,6       | 5         | 95        |
| 10            | 3,0       | 2         | 98        |

Tabelle 17 (Versuch A/5)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 4,5       | 60        | 40        |
| 2             | 5,0       | 37        | 63        |
| 3             | 4,7       | 30        | 70        |
| 4             | 4,8       | 28        | 72        |
| 5             | 5,0       | 27        | 73        |
| 6             | 6,2       | 22        | 78        |
| 7             | 5,9       | 18        | 82        |
| 8             | 6,2       | 7         | 93        |
| 9             | 6,6       | 3         | 97        |
| 10            | 2,6       | 1         | 99        |

Tabelle 18 (Versuch B/1)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Yb (M-%) | Tm (M-%) | Er (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 4,6      | 99       | 1        | -        |
| 2         | 9,3      | 97       | 3        | -        |
| 3         | 10,0     | 94       | 6        | -        |
| 4         | 9,5      | 91       | 9        | -        |
| 5         | 9,9      | 88       | 11       | 1        |
| 6         | 9,6      | 86       | 11       | 3        |
| 7         | 8,8      | 76       | 21       | 3        |
| 8         | 9,7      | 33       | 50       | 17       |
| 9         | 3,5      | 5        | 34       | 61       |

Tabelle 19 (Versuch B/2)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Yb (M-%) | Tm (M-%) | Er (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 1,8      | 99       | 1        | -        |
| 2         | 7,0      | 98       | 2        | -        |
| 3         | 7,1      | 95       | 5        | -        |
| 4         | 8,1      | 92       | 8        | -        |
| 5         | 8,1      | 90       | 9        | 1        |
| 6         | 9,0      | 86       | 13       | 1        |
| 7         | 9,8      | 69       | 29       | 2        |
| 8         | 7,0      | 26       | 48       | 26       |
| 9         | 2,2      | 5        | 30       | 65       |

Tabelle 20 (Versuch B/3)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Yb (M-%) | Tm (M-%) | Er (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 1,3      | 99,5     | 0,5      | -        |
| 2         | 7,3      | 99       | 1        | -        |
| 3         | 7,4      | 96       | 4        | -        |
| 4         | 7,6      | 94       | 6        | -        |
| 5         | 11,2     | 90       | 9        | 1        |
| 6         | 9,2      | 84       | 15       | 1        |
| 7         | 8,3      | 53       | 41       | 6        |
| 8         | 5,2      | 44       | 46       | 10       |
| 9         | 0,9      | 1        | -        | 99       |

Tabelle 21 (Versuch B/4)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Yb (M-%) | Tm (M-%) | Er (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 2,4      | 99,5     | 0,5      | -        |
| 2         | 6,0      | 99,5     | 0,5      | -        |
| 3         | 6,0      | 97       | 3        | -        |
| 4         | 6,5      | 94       | 6        | -        |
| 5         | 6,9      | 92       | 8        | -        |
| 6         | 8,7      | 89       | 11       | -        |
| 7         | 8,2      | 76       | 23       | 1        |
| 8         | 7,4      | 12       | 48       | 40       |
| 9         | 1,3      | 3        | 38       | 59       |

Tabelle 22 (Versuch B/5)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Yb (M-%) | Tm (M-%) | Er (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 5,5      | 100      | -        | -        |
| 2         | 4,8      | 99       | 1        | -        |
| 3         | 5,1      | 96       | 4        | -        |
| 4         | 4,6      | 93       | 7        | -        |
| 5         | 4,9      | 91       | 9        | -        |
| 6         | 4,6      | 92       | 8        | -        |
| 7         | 5,1      | 91       | 1        | -        |
| 8         | 6,2      | 86       | 13       | 1        |
| 9         | 6,6      | 59       | 40       | 1        |
| 10        | 6,5      | 14       | 52       | 34       |
| 11        | 0,9      | 2        | 34       | 64       |

Tabelle 23 (Versuch C/1)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Er (M-%) | Ho (M-%) | Dy (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 1,7      | 99       | 0,7      | 0,3      |
| 2         | 7,2      | 96       | 3        | 1        |
| 3         | 7,3      | 89       | 4        | 7        |
| 4         | 7,5      | 81       | 6        | 13       |
| 5         | 9,4      | 74       | 6        | 20       |
| 6         | 10,1     | 60       | 9        | 31       |
| 7         | 9,2      | 41       | 10       | 49       |
| 8         | 8,2      | 18       | 10       | 72       |
| 9         | 6,8      | 5        | 6        | 89       |

Tabelle 24 (Versuch C/2)

| Frakt. Nr. | Oxyd (g) | Er (M-%) | Ho (M-%) | Dy (M-%) |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| 1          | 1,4      | 99       | 0,7      | 0,3      |
| 2          | 6,3      | 96       | 2        | 2        |
| 3          | 6,3      | 87       | 5        | 8        |
| 4          | 7,3      | 82       | 5        | 13       |
| 5          | 6,3      | 75       | 6        | 19       |
| 6          | 6,9      | 65       | 8        | 27       |
| 7          | 8,3      | 44       | 9        | 47       |
| 8          | 7,9      | 19       | 9        | 72       |
| 9          | 7,2      | 8        | 5        | 87       |

Tabelle 25 (Versuch C/3)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Er (M-%) | Ho (M-%) | Dy (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 5,8      | 99,5     | 0,5      | -        |
| 2         | 5,2      | 96       | 3        | 1        |
| 3         | 5,3      | 89       | 5        | 6        |
| 4         | 5,2      | 87       | 4        | 9        |
| 5         | 5,7      | 86       | 4        | 10       |
| 6         | 4,8      | 84       | 5        | 11       |
| 7         | 7,4      | 83       | 4        | 13       |
| 8         | 7,4      | 58       | 24       | 18       |
| 9         | 6,4      | 53       | 12       | 35       |
| 10        | 7,3      | 20       | 16       | 64       |
| 11        | 6,7      | 3        | 12       | 85       |
| 12        | 7,2      | 2        | 3        | 95       |
| 13        | 3,9      | 1        | 1        | 98       |

Tabelle 26 (Versuch C/4)

| Frakt. Nr. | Oxyd (g) | Er (M-%) | Ho (M-%) | Dy (M-%) |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| 1          | 3,9      | 99       | 0,5      | 0,5      |
| 2          | 8,8      | 96       | 1        | 3        |
| 3          | 7,8      | 92       | 2        | 6        |
| 4          | 7,0      | 87       | 3        | 10       |
| 5          | 7,9      | 76       | 8        | 16       |
| 6          | 7,8      | 55       | 9        | 36       |
| 7          | 8,0      | 30       | 9        | 61       |
| 8          | 7,4      | 10       | 7        | 83       |
| 9          | 6,1      | 3        | 3        | 94       |

Tabelle 27 ( Versuch C/5)

| Frakt.Nr. | Oxyd (g) | Er (M-%) | Ho (M-%) | Dy (M-%) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1         | 2,0      | 99,8     | 0,2      | -        |
| 2         | 3,0      | 99       | 1        | -        |
| 3         | 4,4      | 95       | 3        | 2        |
| 4         | 4,1      | 91       | 4        | 5        |
| 5         | 4,1      | 90       | 4        | 6        |
| 6         | 5,1      | 87       | 5        | 8        |
| 7         | 4,6      | 85       | 5        | 10       |
| 8         | 5,6      | 80       | 5        | 15       |
| 9         | 6,4      | 74       | 6        | 20       |
| 10        | 5,9      | 58       | 9        | 33       |
| 11        | 6,1      | 48       | 13       | 39       |
| 12        | 5,6      | 19       | 16       | 65       |
| 13        | 5,4      | 5        | 13       | 82       |
| 14        | 5,5      | 1        | 6        | 93       |
| 15        | 5,3      | -        | 3        | 97       |

b.) Ergebnisse der Versuche bei Trennung eines  
Yttererdegemisches bestehend aus 6 Yttererden:

Die Gesamtelutionsmengen, die Anzahl der erdenhaltigen Fraktionen, sowie die durchschnittlichen Elutionsraten pro Fraktion sind für die Versuchsreihe D in Tabelle 28) zusammengestellt.

Tabelle 28

| Vers. Nr. | Ges.E-Menge g | Frakt.Zahl erdenhaltig | durchschnittl.Elut. Rate/Liter |
|-----------|---------------|------------------------|--------------------------------|
| D/1       | 68,7          | 19                     | 3,62                           |
| D/2       | 72,7          | 14                     | 5,19                           |
| D/3       | 66,2          | 10                     | 6,62                           |
| D/4       | 69,5          | 12                     | 5,79                           |
| D/5       | 67,6          | 13                     | 5,21                           |
| D/6       | 62,8          | 9                      | 6,98                           |

In den folgenden Tabellen sind die Analysenergebnisse der einzelnen Trennreihen aufgeführt. Auch hier verstehen sich die prozentualen Angaben als Molprozente. Zur Verdeutlichung des Trennverlaufes und zur Gegenüberstellung der erzielten

Trenneffekte sollen die jeweils zum Versuch gehörenden graphischen Abbildungen dienen, in denen die Abhängigkeit der eluierten g-Mengen der einzelnen im Gemisch enthaltenen Erden von der Fraktionenanzahl dargestellt ist.

Tabelle 29 (Versuch D/1)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 1,5       | 67        | 33        | -         | -         | -         | -         |
| 2             | 3,2       | 26        | 74        | -         | -         | -         | -         |
| 3             | 3,3       | 17        | 82,5      | 0,5       | -         | -         | -         |
| 4             | 3,0       | 15        | 83        | 2         | -         | -         | -         |
| 5             | 3,6       | 12        | 82        | 6         | -         | -         | -         |
| 6             | 3,5       | 7         | 85        | 8         | -         | -         | -         |
| 7             | 3,3       | 3         | 87        | 9         | 1         | -         | -         |
| 8             | 3,3       | 1         | 84        | 12        | 3         | -         | -         |
| 9             | 3,6       | -         | 54        | 36        | 10        | -         | -         |
| 10            | 3,3       | -         | 6         | 50        | 44        | -         | -         |
| 11            | 3,6       | -         | 0,5       | 25        | 74        | 0,5       | -         |
| 12            | 3,8       | -         | -         | 5         | 92        | 3         | -         |
| 13            | 4,5       | -         | -         | 0,5       | 93        | 6         | 0,5       |
| 14            | 4,6       | -         | -         | -         | 85        | 12        | 3         |
| 15            | 4,8       | -         | -         | -         | 53        | 30        | 17        |
| 16            | 4,6       | -         | -         | -         | 11        | 41        | 48        |
| 17            | 4,4       | -         | -         | -         | 0,5       | 25        | 74,5      |
| 18            | 4,4       | -         | -         | -         | -         | 7         | 93        |
| 19            | 2,4       | -         | -         | -         | -         | 1         | 99        |

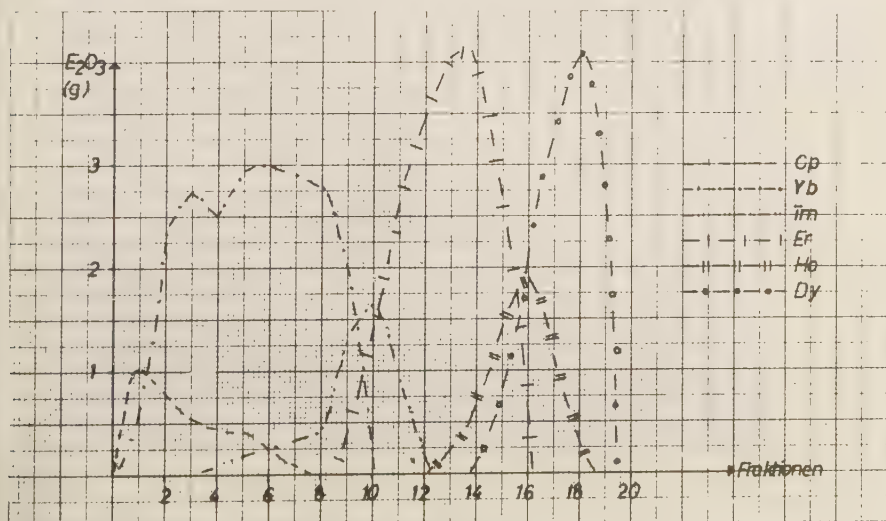


Abb. 11) Elutionsverlauf bei  $p_H$  3,5.

Tabelle 30 (Versuch D/2)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 1,0       | 55,5      | 44,5      | -         | -         | -         | -         |
| 2             | 5,4       | 31        | 68,5      | 0,5       | -         | -         | -         |
| 3             | 5,4       | 14        | 84        | 2         | -         | -         | -         |
| 4             | 5,7       | 8,5       | 86        | 5,5       | -         | -         | -         |
| 5             | 5,1       | 8         | 83        | 8         | 1         | -         | -         |
| 6             | 5,6       | 3         | 78        | 14        | 5         | -         | -         |
| 7             | 5,2       | 1         | 39        | 32        | 27        | -         | -         |
| 8             | 5,0       | -         | 5         | 28        | 66        | 1         | -         |
| 9             | 5,9       | -         | 1         | 9         | 85        | 4         | 1         |
| 10            | 6,2       | -         | -         | 1         | 81        | 13        | 5         |
| 11            | 6,3       | -         | -         | -         | 53        | 26        | 20        |
| 12            | 6,6       | -         | -         | -         | 14        | 20        | 66        |
| 13            | 5,7       | -         | -         | -         | 1         | 17        | 82        |
| 14            | 3,6       | -         | -         | -         | 1         | 7         | 92        |

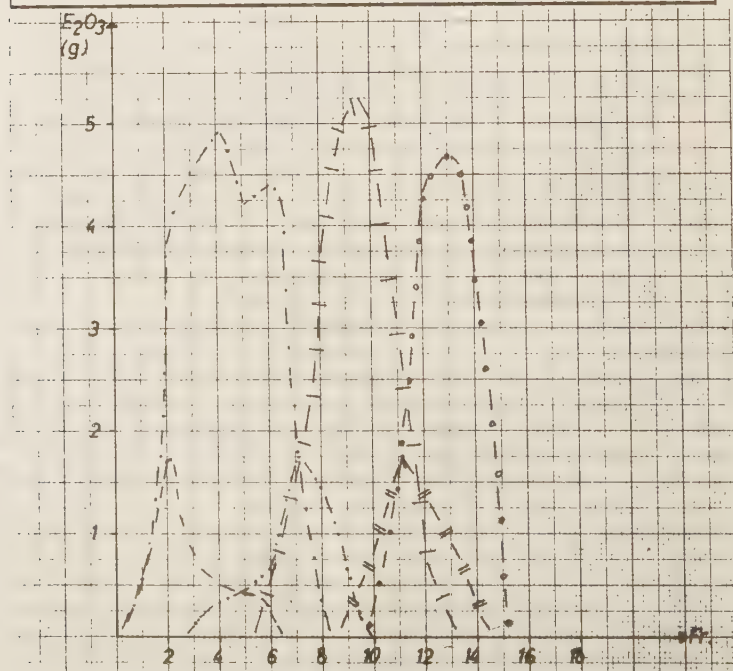


Abb. 12) Elutionsverlauf bei  $p_H$  4,0.

Tabelle 31 ( Versuch D/3)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 6,6       | 34        | 65,6      | 0,5       | -         | -         | -         |
| 2             | 6,2       | 14        | 83        | 3         | -         | -         | -         |
| 3             | 7,4       | 5,5       | 85        | 9         | 0,5       | -         | -         |
| 4             | 7,0       | 1         | 55,5      | 31,5      | 12        | -         | -         |
| 5             | 6,6       | 0,5       | 3         | 38        | 57,5      | 1         | -         |
| 6             | 6,3       | -         | 0,5       | 5         | 89        | 5         | 0,5       |
| 7             | 6,7       | -         | -         | 1,5       | 74        | 18        | 6,5       |
| 8             | 7,3       | -         | -         | 0,5       | 35        | 30        | 34,5      |
| 9             | 7,5       | -         | -         | -         | 5         | 22        | 73        |
| 10            | 4,6       | -         | -         | -         | 1         | 10        | 89        |

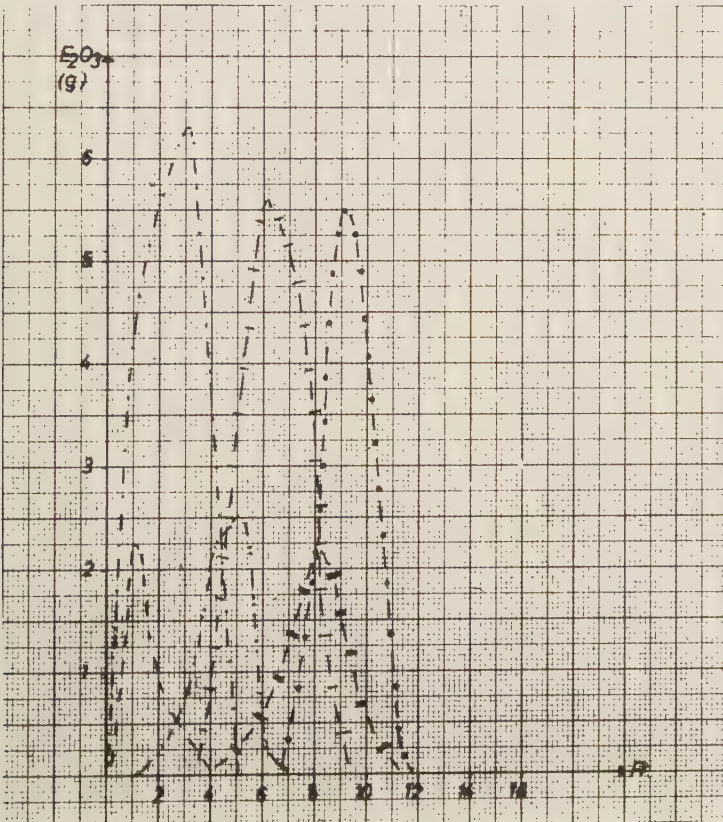


Abb. 13) Elutionsverlauf bei  $p_H$  4,5

Tabelle 32 (Versuch D/4)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 2,0       | 51        | 49        | -         | -         | -         | -         |
| 2             | 6,7       | 27        | 72        | 1         | -         | -         | -         |
| 3             | 5,8       | 14        | 82        | 4         | -         | -         | -         |
| 4             | 5,4       | -         | 87        | 6         | -         | -         | -         |
| 5             | 6,5       | 1         | 75        | 21        | 3         | -         | -         |
| 6             | 6,1       | 1         | 27        | 34        | 38        | -         | -         |
| 7             | 6,0       | -         | 2         | 7         | 90        | 1         | -         |
| 8             | 5,9       | -         | 1         | 5         | 82        | 9         | 3         |
| 9             | 6,4       | -         | -         | 2         | 68        | 17        | 13        |
| 10            | 7,0       | -         | -         | 1         | 32        | 25        | 42        |
| 11            | 7,5       | -         | -         | -         | 6         | 20        | 74        |
| 12            | 4,2       | -         | -         | -         | 1         | 10        | 89        |

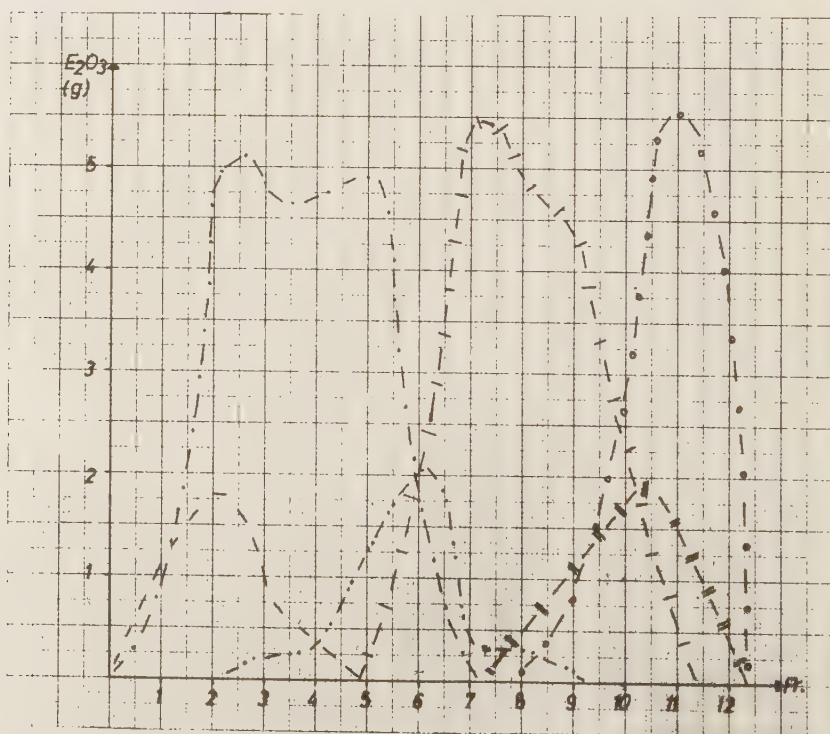


Abb. 14) Elutionsverlauf bei  $p_H$  5,0

Tabelle 33 (Versuch D/5)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 3,2       | 44        | 55,5      | 0,5       | -         | -         | -         |
| 2             | 7,2       | 21        | 78,5      | 0,5       | -         | -         | -         |
| 3             | 5,7       | 9         | 87        | 4         | -         | -         | -         |
| 4             | 6,3       | 2         | 80        | 17        | 1         | -         | -         |
| 5             | 6,7       | 0,5       | 47        | 31,5      | 21        | -         | -         |
| 6             | 6,0       | -         | 22        | 19        | 58,5      | 0,5       | -         |
| 7             | 6,0       | -         | 0,5       | 4         | 90        | 5         | 0,5       |
| 8             | 5,6       | -         | -         | 0,5       | 82,5      | 14        | 3         |
| 9             | 5,9       | -         | -         | -         | 49        | 29        | 22        |
| 10            | 5,3       | -         | -         | -         | 11        | 32        | 57        |
| 11            | 5,3       | -         | -         | -         | 1         | 18        | 81        |
| 12            | 3,9       | -         | -         | -         | 0,5       | 7         | 92,5      |
| 13            | 0,5       | -         | -         | -         | -         | 1,5       | 98,5      |

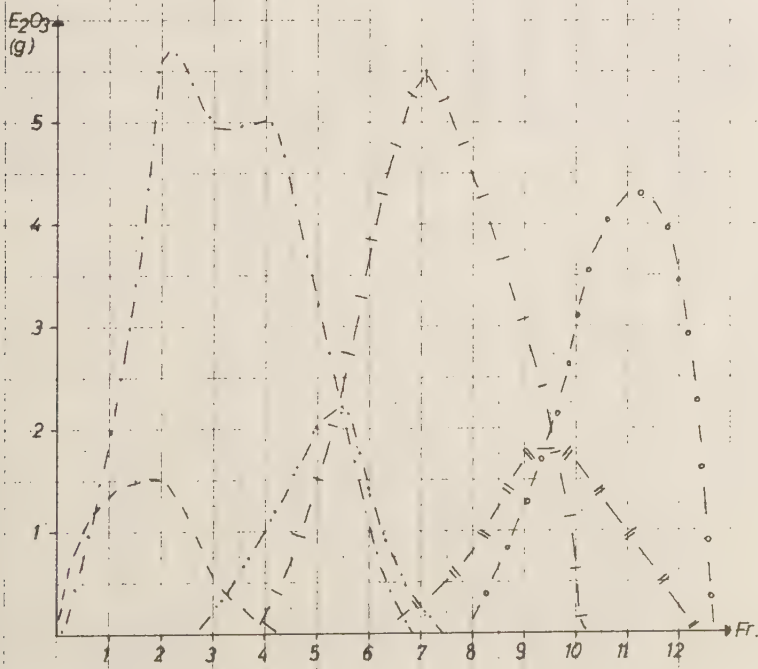


Abb. 15) Elutionsverlauf bei p<sub>H</sub> 5,5

Tabelle 34 (Versuch D/6)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 5,3       | 35        | 64        | 1         | -         | -         | -         |
| 2             | 8,8       | 17        | 81        | 2         | -         | -         | -         |
| 3             | 8,0       | 5         | 82        | 12        | 1         | -         | -         |
| 4             | 8,3       | 1         | 37        | 28        | 33        | 1         | -         |
| 5             | 7,9       | 1         | 3         | 12        | 79        | 4         | 1         |
| 6             | 7,2       | -         | 1         | 2         | 72        | 16        | 9         |
| 7             | 8,5       | -         | -         | 1         | 28        | 25        | 46        |
| 8             | 7,9       | -         | -         | -         | 3         | 15        | 82        |
| 9             | 0,9       | -         | -         | -         | -         | 2         | 98        |

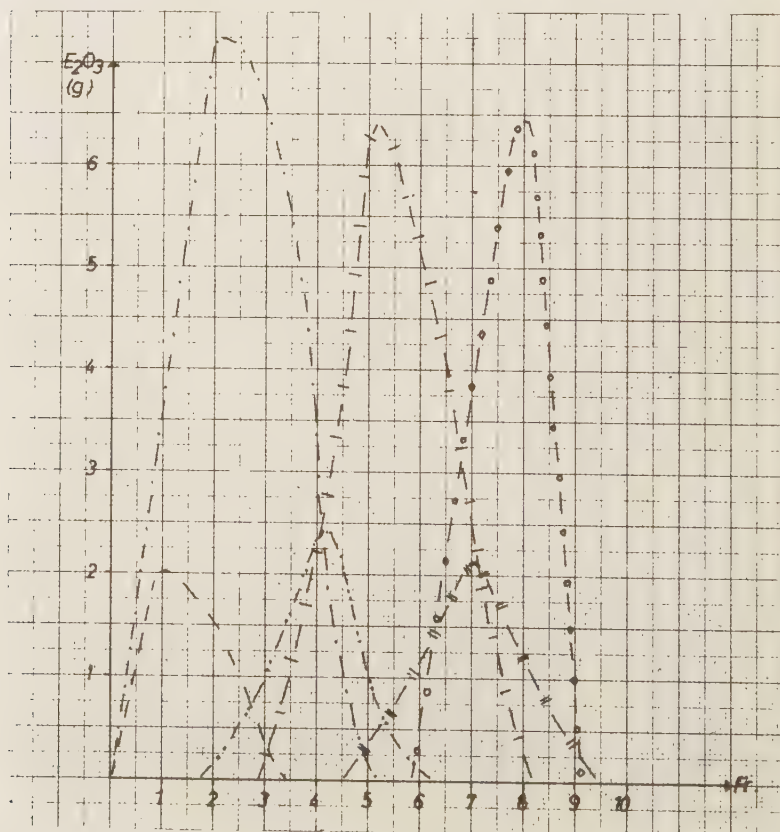


Abb. 16) Elutionsverlauf bei  $p_H$  6,0

c.) Ergebnisse der Versuche bei Veränderung des  $p_H$ -Wertes während der Trennung:

In Tabelle 35 sind die bei den beiden Versuchen der E-Reihe eluierten Gesamtmengen an Erdenoxyd, sowie die Anzahl der  $E_2O_3$ -haltigen Fraktionen aufgeführt. Die Angabe über die durchschnittlichen Elutionsraten entfällt hierbei, da sich der Durchsatz bei wechselndem  $p_H$ -Wert des Elutionsmittels ändert.

Tabelle 35

| Vers.Nr. | Ges.E-Menge (g) | Frakt.Zahl ( $E_2O_3$ ) |
|----------|-----------------|-------------------------|
| E/1      | 76,5            | 15                      |
| E/2      | 58,3            | 12                      |

Wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen soll auch hier der Trennverlauf durch Angabe der prozentualen Anreicherungen wiedergegeben werden. Die entsprechenden Elutionskurven zeigen die Abhängigkeit  $g_{E_2O_3}$  / Fraktionenzahl.

Tabelle 36 (Versuch E/1)

| Frakt. Nr. | Oxyd g | Cp M-% | Yb M-% | Tm M-% | Er M-% | Ho M-% | Dy M-% |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1          | 2,9    | 49     | 51     | -      | -      | -      | -      |
| 2          | 4,1    | 30     | 70     | -      | -      | -      | -      |
| 3          | 3,9    | 17     | 82     | 1      | -      | -      | -      |
| 4          | 3,9    | 14     | 80     | 6      | -      | -      | -      |
| 5          | 4,7    | 8      | 78     | 7      | 7      | -      | -      |
| 6          | 5,2    | 4      | 80     | 13     | 3      | -      | -      |
| 7          | 5,4    | -      | 52     | 39     | 9      | -      | -      |
| 8          | 5,3    | -      | 4      | 45     | 51     | -      | -      |
| 9          | 5,4    | -      | -      | 12     | 87     | 1      | -      |
| 10         | 6,0    | -      | -      | -      | 94     | 6      | -      |
| 11         | 6,3    | -      | -      | -      | 82     | 16     | 2      |
| 12         | 5,4    | -      | -      | -      | 46     | 37     | 17     |
| 13         | 5,8    | -      | -      | -      | 10     | 38     | 52     |
| 14         | 6,4    | -      | -      | -      | -      | 23     | 77     |
| 15         | 5,8    | -      | -      | -      | -      | 9      | 91     |

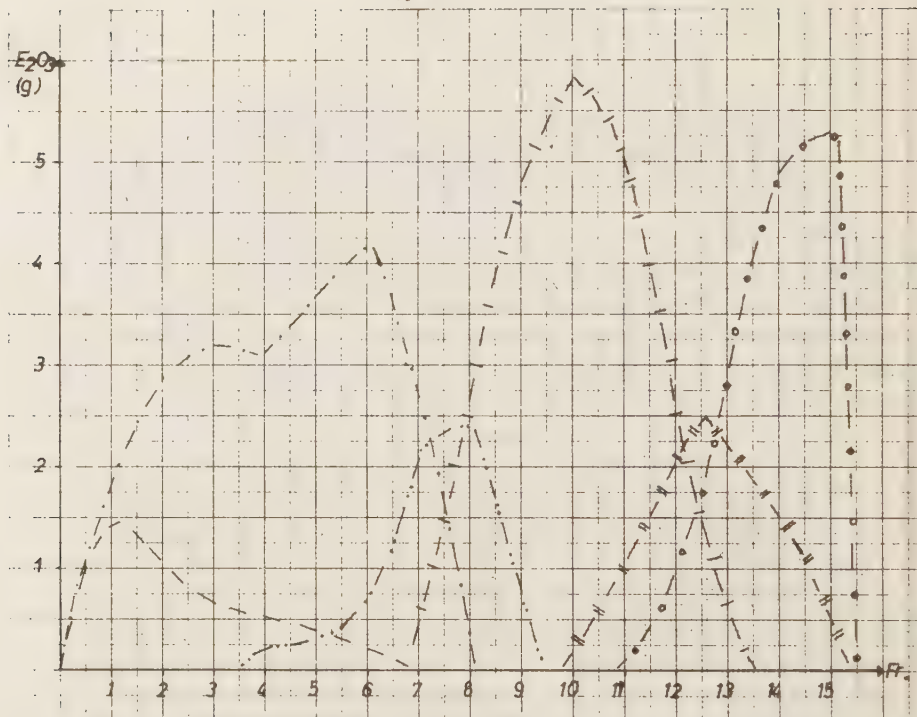


Abb. 17) Elutionsverlauf bei veränderlichem  $p_H$  und Verwendung einer Cu-Folgesäule.

Tabelle 37 (Versuch E/2)

| Frakt.<br>Nr. | Oxyd<br>g | Cp<br>M-% | Yb<br>M-% | Tm<br>M-% | Er<br>M-% | Ho<br>M-% | Dy<br>M-% |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1             | 1,7       | 71        | 29        | -         | -         | -         | -         |
| 2             | 4,2       | 34        | 66        | -         | -         | -         | -         |
| 3             | 4,5       | 8         | 92        | -         | -         | -         | -         |
| 4             | 4,5       | 3         | 96        | 1         | -         | -         | -         |
| 5             | 5,1       | -         | 90        | 10        | -         | -         | -         |
| 6             | 5,7       | -         | 21        | 66        | 13        | -         | -         |
| 7             | 5,8       | -         | -         | 12        | 88        | -         | -         |
| 8             | 5,8       | -         | -         | -         | 98        | 2         | -         |
| 9             | 6,5       | -         | -         | -         | 69        | 27        | 4         |
| 10            | 5,3       | -         | -         | -         | 8         | 48        | 44        |
| 11            | 5,7       | -         | -         | -         | -         | 17        | 83        |
| 12            | 3,5       | -         | -         | -         | -         | 4         | 96        |

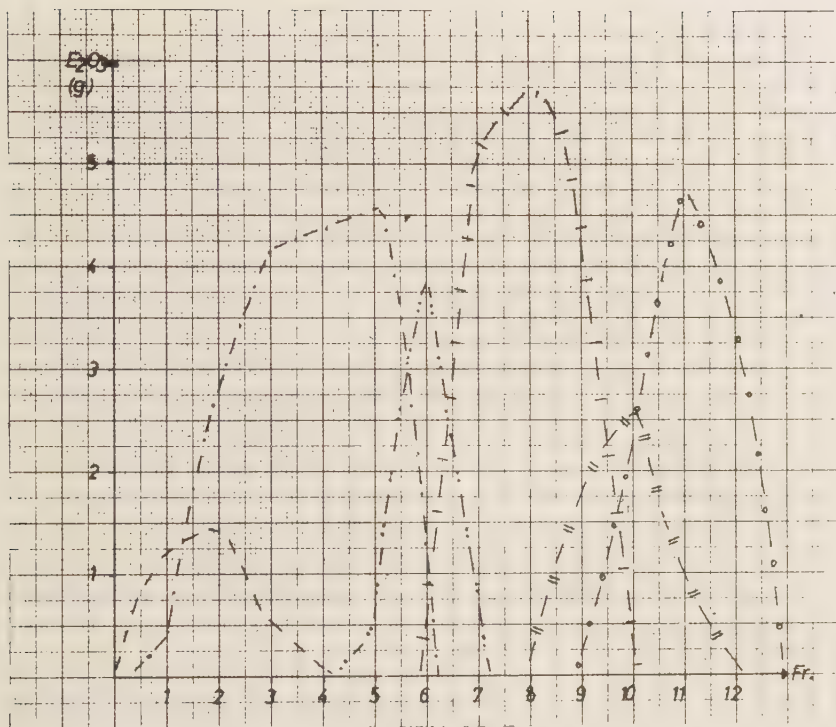
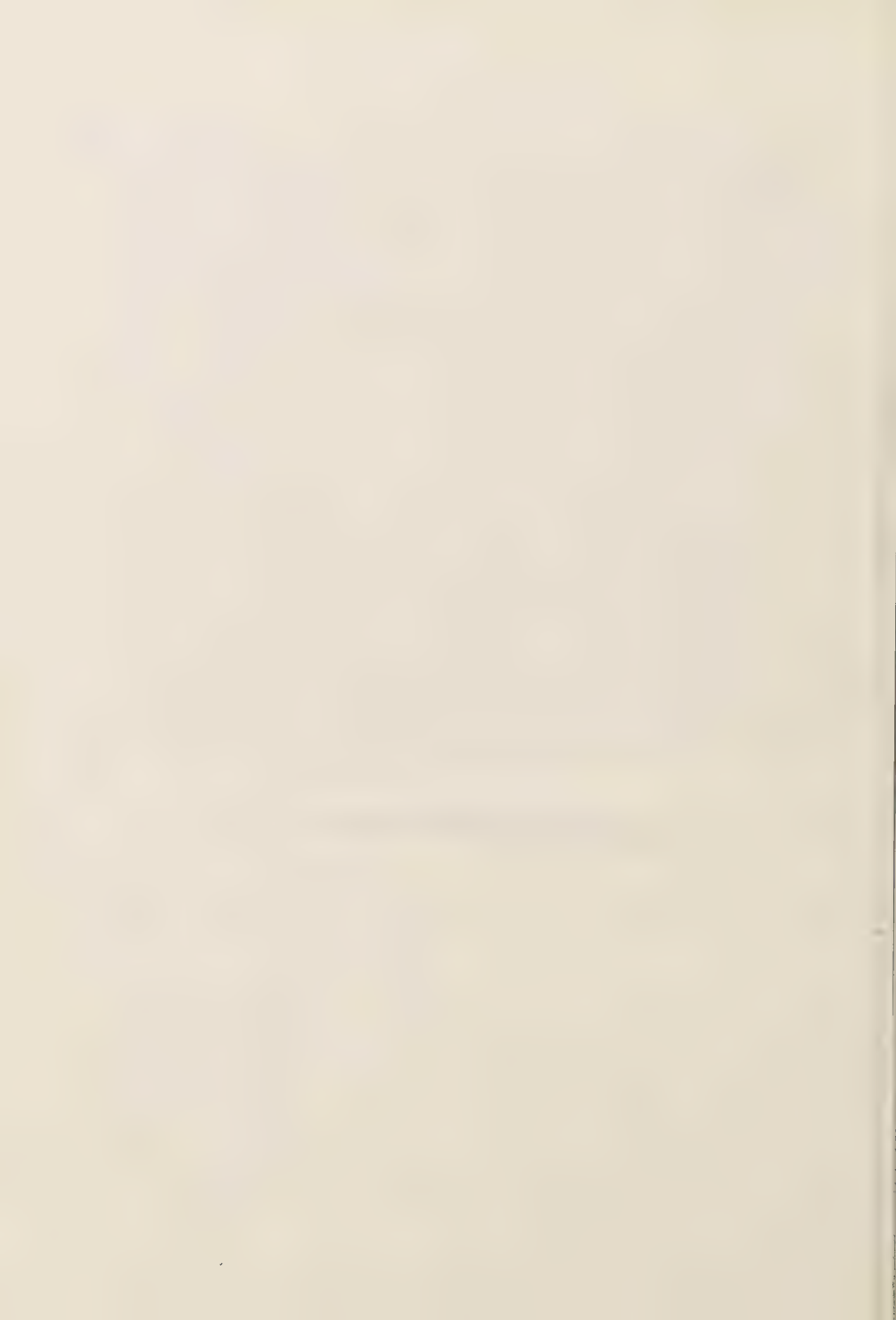


Abb. 18) Elutionsverlauf bei veränderlichem  $p_H$  und Verwendung zweier Cu-Folgesäulen.



## VI. Diskussion.

### 1.) Grundlagen, Mechanismus und Gleichgewichtseinstellung beim Ionenaustauschvorgang.

---

Die Grundlage zum praktischen Ionenaustauschvorgang stellen zwei, sich zueinander komplementär verhaltende, Tatsachen dar, deren Erforschung und Kenntnis für die Beurteilung der Austauschvorgänge und der mit diesem Verfahren zu erzielenden Effekte von grosser Bedeutung ist. So verschiedenartig diese beiden Grundtatsachen sind, wenn man sie vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus beurteilt, so ist doch ihr gemeinsamer Einfluss auf den Ionenaustauschvorgang, sowohl die Voraussetzung für die am Austauscherharz stattfindenden Veränderungen, als auch die Ursache für die Verwendbarkeit dieser Methode zur Durchführung von Trennungsoperationen, die mit den Verfahren der klassischen Chemie nicht, oder nur mit grosser Mühe bewerkstelligt werden können.

#### a) Die Affinität zum Austauscherharz.

Die Ionenaustauscher, die bis zur Unlöslichkeit vernetzte Polymerisationsprodukte darstellen, enthalten in ihrem Gerüst, der sogenannten Matrix, eine Ionensorte, die zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität gegenüber den Restgruppenladungen ( $\text{SO}_3^-$ ) dienen. Ihre Fähigkeit, sich frei im Austauscher zu bewegen und ihren Platz gegen andere Ionen zu tauschen, ist der Grund für den Ionenaustauschvorgang, der stets einem Gleichgewichtszustand zustrebt. Da die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt sein muss, ist verständlicherweise nur ein Austausch zwischen Ionen gleichen Ladungsvorzeichens möglich. Ein mit den Ionen A beladener Austauscher, der mit einer die Ionensorte B enthaltenden Lösung in Berührung gebracht wird, wobei die B die grössere Bindungsfestigkeit am Austauscher besitzen soll, wird hin-

sichtlich seiner Beladungsart eine Veränderung dahingehend erfahren, als die Ionen B in den Austauscher wandern, während die Ionen A die freigewordenen Plätze in der Lösung einnehmen. Dieser Austausch, der ein Diffusionsvorgang ist, dessen Geschwindigkeit von der Beweglichkeit der Ionen abhängt, strebt einem Gleichgewichtszustand zu, nach dessen Einstellung Austauscher und Lösung nun beide Ionensorten in definierten Mengenverhältnissen enthalten. Diesen Zustand bezeichnet man als Ionenaustauschgleichgewicht, dessen Reversibilität durch den Doppelpfeil zum Ausdruck kommt. Da die Gleichgewichtseinstellung unter strenger Berücksichtigung stöchiometrischer Gesetze erfolgt, hat es den Anschein, dass sich die Adsorption beim Ionenaustausch, man spricht auch von einem Vorgang der Absorption, von einer Adsorption z. B. an Kieselgel unterscheidet. Soweit dies obige Gesetzmässigkeit betrifft, mag diese strenge Unterscheidung zulässig sein. Betrachtet man jedoch die ursächlichen Kräfte und Wirkungen, die zu obigem Vorgang führen, so muss erwähnt werden, dass der Ionenaustausch keineswegs als sogenannter chemischer Vorgang, im Vergleich zur Adsorption als physikalischer Vorgang, gesehen werden kann, da gerade beim Ionenaustausch elektrostatische Wechselwirkungskräfte eine grosse Rolle spielen.

Die nach der Einstellung des Gleichgewichtes vorhandenen Mengenverhältnisse

$$\frac{\bar{A}}{A} \text{ und } \frac{\bar{B}}{B}$$

worin  $\bar{A}$  die Konzentration der Ionen A im Harz und A die Konzentration in der Lösung ist, sind niemals gleich, da stets eine gewisse Bevorzugung der einen Ionensorte gegenüber der anderen durch den Austauscher vorhanden ist. Man bezeichnet dies als Selektivität des Austauschers. Im allgemeinen bevorzugt der Austauscher Ionen höherer Wertigkeit vor solchen in niederer Valenzstufe. Innerhalb einer Ionenklasse, wie dies bei den Seltenen Erden der Fall ist, nimmt die Affinität

mit steigendem Ionenradius oder mit abnehmendem Radius des hydratisierten Ions zu, so dass auf Grund der Kontraktion der Ionenradien in der Reihe der Seltenen Erden die schweren Erden weniger fest am Austauscher haften als die leichteren. Die Reihenfolge zunehmender Affinitäten in der Gruppe der Seltenen Erden lautet:

Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La.

Entsprechend diesen Unterschieden in der Adsorptionsfestigkeit wird stets das Ion mit grösserer Affinität vorwiegend vom Austauscher aufgenommen, während der weniger affine Bestandteil die freien Plätze in der Lösung einnimmt. So kann für die Austauschreaktion eines Ions  $\bar{A}$  mit der Wertigkeit  $\nu$  in der Austauscherphase gegen ein Ion B der Wertigkeit  $\mu$  in der Lösungsphase das folgende Gleichgewicht definiert werden:



Für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante gilt dann:

$$K_{\text{therm}} = \frac{(A)^{\nu} (\bar{B})^{\mu}}{(A)^{\nu} (\bar{B})^{\mu}} = \left( \frac{\gamma^{\nu}}{\bar{\gamma}^{\nu}} \right)_A \left( \frac{\bar{\gamma}^{\mu}}{\gamma^{\mu}} \right)_B$$

wobei (A) und (B) die Konzentrationen der Ionen A und B,  $\gamma$  die Aktivitätskoeffizienten darstellen.

In Übertragungen auf die Austauschreaktionen, wie sie im vorliegenden Versuch ablaufen, kann man setzen:

Für die Beladung einer Na-Säule mit Erden:

$$K_{(E-Na)} = \frac{[E(AT-SO_3)_3] [Na^+]^3}{[Na(AT-SO_3)_3] [E^{+++}]}$$

Für die Beladung einer Cu-Säule mit Erden:

$$K_{(E-Cu)} = \frac{[E(AT-SO_3)_3]^2 [Cu^{++}]^3}{[Cu(AT-SO_3)_2]^3 [E^{+++}]^2}$$

Diese Gleichgewichtskonstanten stellen ein Maß für die Affinität der Seltenen Erden zum Na- bzw. Cu-Austauscher dar und

werden auch als Affinitätskonstanten bezeichnet.

W. N o d d a c k und G. O e r t e l 61) ermittelten unter Einbeziehung von Hilfgleichgewichten die Logarithmen der Affinitätskonstanten der Seltenen Erden und fanden, dass die Affinitäten der SE gegen Na-Austauscher weit grösser sind als im Falle des Austausches gegen Cu. Die Unterschiede in den Affinitätskonstanten von einer Seltenerde zur folgenden, betragen bei den  $K_{\text{Aff.}(E-\text{Cu})}$ -Werten durchschnittlich 0,05 - 0,06 Zehnerpotenzen, bei den  $K_{\text{Aff.}(E-\text{Na})}$ -Werten 0,02 - 0,03 Zehnerpotenzen. Diese Verhältnisse entsprechen den Erwartungen, wenn man den Einfluss von Ionenwertigkeit und Ionenradius als Vergleichsbasis berücksichtigt.

Obwohl der Unterschied der Affinitätskonstanten im Vergleich zur Verschiedenartigkeit der an späterer Stelle erwähnten Stabilitätskonstanten der SE-Komplexe weitaus geringer ist, macht sich doch die unterschiedliche Bindungsfestigkeit der Seltenen Erden am Austauscher für eine Trennung in vorteilhafter Weise geltend, indem sie die Ursache für eine Vergrößerung der Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten der Gesamtreaktion darstellt.

b.) Veränderung der Lage des Ionenaustausch-  
gleichgewichtes durch Komplexbildung.

Im vorangegangenen Kapitel wurden Vorgänge betrachtet, bei denen zwei Ionensorten in Konkurrenz um die Austauscherplätze standen, und die Einstellung eines Ionenaustauschgleichgewichtes durch die verschiedene Affinität der Ionen zum Austauscher gegeben war. Im Folgenden soll der Einfluss eines weiteren Effektes auf die Gleichgewichtslage erörtert werden.

Ionenaustauschgleichgewichte können annäherungsweise durch das MWG beschrieben werden, wobei die Lage des Gleichgewichtes durch die Gleichgewichtskonstante charakterisiert werden kann, die eine nur von der Temperatur abhängige Konstante darstellt und deshalb auch keine Aussage über die Gleichgewichtslage

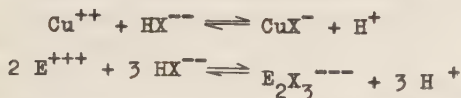
unter bestimmten Versuchsbedingungen machen kann. Bei der Trennung von Seltenen Erden, wie auch bei den meisten Vorgängen, bei denen man Ionenaustauscher in der Praxis anwendet, handelt es sich um eine Erweiterung der im vorigen Abschnitt aufgestellten Gesetzmässigkeiten. In diesen Fällen sind Systeme mit mehr als zwei Ionensorten vorhanden, wobei es sich meist um Ionen mit geringer Unterschiedlichkeit hinsichtlich ihrer Affinität gegenüber dem Austauscher handelt. In bezug auf den grundlegenden Vorgang tritt bei komplizierten Systemen keine Änderung ein, die Gleichheit der elektrochemischen Potentiale  $\varphi_{-i} = \varphi_i$  der Teilchensorte  $i$  ist in jedem Falle gewahrt und ist Ausdruck der erreichten Gleichgewichtseinstellung. Trotz vorhandener Affinitätsunterschiede ist in den meisten Fällen eine quantitative Trennung der einzelnen Komponenten nicht möglich, wenn man beim Ionenaustauschverfahren allein den Affinitätseffekt zur Wirkung kommen lässt. Um dies doch zu erreichen, bedient man sich hierbei einer zweiten Tatsache, welche sich komplementär zum Affinitätseffekt verhält. Sind nämlich im System Ionensorten vorhanden, die mit den Kationen Komplexe bilden können, so wird die Gleichgewichtslage beim Ionenaustausch beeinflusst, indem die Mengenverhältnisse der einzelnen Ionensorten in Harz und Lösung in verschieden starkem Maße einer Änderung unterliegen. Während die Affinität der Ionen zum Austauscher mit steigendem Ionenradius zunimmt, nimmt die Stabilität der Komplexe - allerdings in weit grösserem Maße - ab. Das bedeutet, dass in der Reihe der Seltenen Erden die Konzentration des freien schwereren Erdenions in der Lösung durch Komplexbildung stärker erniedrigt wird als die des leichteren Erdenions, und dadurch das Gleichgewicht zwischen schwererer und leichter Erde zu Gunsten einer Aufnahme von leichterem Ion im Ionenaustauscher verschoben wird. Das ursprüngliche Verteilungsverhältnis zwischen Harz und Lösung, für welches der Verteilungskoeffizient im Gleichgewichtszustand gilt, wird

durch Komplexbildung in der Weise verschoben, dass die durch Affinitätsunterschiede gegebene geringe Verschiedenheit der Werte vergrössert wird. Die Verteilungskoeffizienten für die einzelnen Ionen müssen zur Erreichung einer wirksamen Trennung einigermaßen voneinander verschieden sein, was sich für jede Kombination zweier Ionen praktisch immer durch Anwendung eines geeigneten Elutionsmittels verwirklichen lässt. Dabei gilt es, ein Komplexon zu verwenden, welches mit den Seltenen Erden Komplexe grosser Stabilität bildet und eine weitgehende Differenzierung der Komplexkonstanten in der Reihe der SE gewährleistet. Diese komplexbildenden Agenzien dienen einem doppelten Zweck, wenn sie zur Vergrösserung des Trenneffektes beitragen. Sie bewirken einerseits die Trennung infolge der Differenzen der Dissoziationskonstanten gebildeter Komplexe und vermindern andererseits, eben durch Komplexierung, die Menge an freien ungebundenen Ionen. Neben anderen eignet sich in vorteilhafter Weise die Nitrilotriessigsäure, die mit den SE mehrere vom  $p_H$  abhängige Komplexe bilden kann.

L. H o l l e c k und D. E c k a r d t 60) konnten durch Vergleich von Absorptionsspektren zeigen, dass eine Komplexbildung (es handelt sich hierbei um die Nd-Komplexe) sowohl bei  $p_H = 2,0$ , als auch bei  $p_H = 3,0$  und  $7,0$  zu beobachten ist. L. H a r t i n g e 45) hat aus den thermodynamischen Aciditätskonstanten der NTE die Stabilitätsbereiche der Ionen  $H_2X^-$ ,  $HX^{--}$  und  $X^{---}$  berechnet und gefunden, dass in bezug auf deren  $p_H$ -Abhängigkeit im Bereich  $p_H 4,0 - 8,0$  das Komplexon zu 100% in Form von  $HX^{--}$ -Ionen vorliegt.

Durch polarometrische Untersuchungen über die stöchiometrische Zusammensetzung der Nitrilotriazetatkomplexe von Cu und SE konnten W. N o d d a c k und G. O e r t e l 61) den Cu-Komplex als einen 1-1-Komplex, den der Seltenerden als einen 2-3-Komplex definieren.

Die Bildungsgleichungen sind demnach wie folgt zu formulieren:



Für die Gleichgewichtskonstanten kann man setzen:

$$K = \frac{(\text{CuX}^-) (\text{H}^+)}{(\text{Cu}^{++}) (\text{HX}^{--})} ; \quad K = \frac{(\text{E}_2\text{X}_3^{---}) (\text{H}^+)^3}{(\text{E}^{+++})^2 (\text{HX}^{--})^3}$$

Die thermodynamischen Stabilitätskonstanten errechnen sich durch Einbeziehung der Aciditätskonstante  $K_{\text{HX}}$  zu:

$$K \cdot K_{\text{HX}} = \frac{(\text{CuX}^-)}{(\text{Cu}^{++}) (\text{X}^{---})} = K_{\text{CuX}}; \quad K \cdot K_{\text{HX}} = \frac{(\text{E}_2\text{X}_3^{---})}{(\text{E}^{+++})^2 (\text{X}^{---})^3} = K_{\text{E}_2\text{X}_3}$$

Wie W. Noddack und G. Oertel 61) errechnen konnten, beträgt die Differenz der Stabilitätskonstanten von La und Lu 3,4 Zehnerpotenzen. Dieser Differenz steht ein Unterschied bei den Affinitätskonstanten von 0,8 Zehnerpotenzen gegenüber, woraus ersichtlich ist, dass die Stabilitätskonstante des Komplexes den grösseren Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion hat.

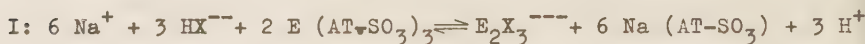
#### c.) Die Austauschreaktionen.

Die Vielfalt der Gleichgewichtseinstellungen während der Ad- und Desorptionsvorgänge beim Ionenaustauschverfahren unter Verwendung von Komplexbildner lässt sich im Prinzip durch drei Austauschreaktionen formulieren, die im Rahmen unserer praktischen Trennversuche von Bedeutung sind.

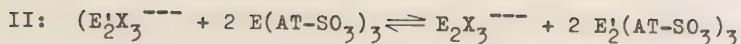
Die sich im Erdenstadium befindende Primärsäule wird bei Elution mit der Eluierlösung, welche nach der Reaktion:



hergestellt wurde, beschickt. Hierbei handelt es sich um einen Komplexierungsprozess der am Austauscher gebundenen SE durch  $\text{HX}^{--}$  Ionen der Nitrilotriessigsäure, wobei die SE entsprechend ihrer grösseren Komplexstabilität komplexiert werden, und ein Austausch gegen Na-Ionen stattfindet. Diesem Vorgang liegt Austauschreaktion I zugrunde:

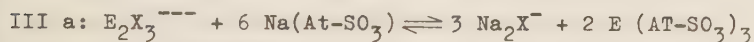


Bei diesem Vorgang werden jedoch nicht nur Erden mit grosser Komplexstabilität ausgetauscht, sondern es findet gleichzeitig eine Komplexierung von Erdenionen mit geringerer Komplexstabilität statt. An den von der Komplexlösung durchflossenen unteren Harzschichten werden nun die komplexierten Erdenionen geringerer Komplexstabilität gegen am Harz haftende Erdenionen grösserer Stabilität ausgetauscht. Dieser Vorgang wird sowohl durch die unterschiedlichen Affinitäten, als auch durch verschiedene Komplexstabilitäten der einzelnen am Austausch beteiligten Ionen bedingt. Beide Effekte addieren sich und haben zur Folge, dass bei obiger Wechselwirkung die Komplexe der leichteren SE vordringlich zerstört, und die Ionen fester an das Harz gebunden werden. Im Laufe einer grossen Anzahl von Austauschreaktionen werden also immer mehr leichte Erden aus der Komplexlösung verdrängt und auf dem Harz haften bleiben. Insofern kann man sagen, dass bei Verwendung von Komplexbildnern das Unterscheidungsvermögen des Austauschers gegenüber verschiedenen Ionen gesteigert wird. Dieser Austauschmechanismus zwischen SE-Ionen unterschiedlicher Komplexstabilität und Austauscheraffinität ist in Austauschreaktion II formuliert:

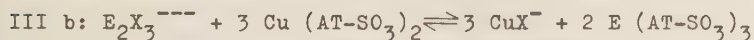


E = Seltenerdenion grosser Komplexstab. und kleiner Harzaff.  
E' = Seltenerdenion geringerer Komplexstab. und grösserer Aff.

Je nach den Versuchsbedingungen gelangte nun die Erdenkomplexlösung in eine Zweitsäule, deren Harz mit Na oder Cu beladen war, wodurch in verschieden starkem Maße eine Dekomplexierung einsetzte. Im Falle einer Na-Sekundärsäule ist dieser Vorgang durch folgende Gleichung gegeben:



Treffen hingegen die auf Säule 1 komplexierten Seltenerden auf die Cu-Ionen einer sich im  $\text{Cu}^{++}$ -Stadium befindenden Säule 2, so werden die Seltenen Erden praktisch quantitativ gegen Cu ausgetauscht. Für diesen Vorgang gilt Reaktion III b.



Nach Verdrängung des gesamten Fremdionenanteils (Na oder Cu) sind nun die Erden in der Reihenfolge ihrer Komplexstabilitäten und ihrer Affinitäten auf der Säule angeordnet und können dem eigentlichen Elutionsprozess unterworfen werden.

Analog der Bildung von Gleichgewichtskonstanten bei den Teilreaktionen der Beladung und Komplexierung lassen sich auch für obige Gleichgewichte derartige Konstanten formulieren, deren Vergleich und Gegenüberstellung die Beurteilung des Einflusses der einzelnen Gleichgewichte auf die Trennwirkung im praktischen Fall zulassen.

Gleichgewichtskonstanten der Austauschreaktion I:

$$K_I = \frac{(\text{E}_2\text{X}_3^{--}) (\text{Na}(\text{AT-SO}_3))_3 (\text{H}^+)^3}{(\text{E}(\text{AT-SO}_3)_3)^2 (\text{HX}^{--})^3 (\text{Na}^+)^6}$$

Für die Elutionsreihenfolge der SE ist die Reihe der grössenordnungsmässigen Abstufung der  $K_I$ -Werte massgebend, die von W. Noddack und G. Oertel 61) durch Berechnungen gestützt wurde. Die Abhängigkeit der Komplexierung vom  $p_H$  der Elutionslösung ist durch das Gleichgewicht der Austauschreaktion I gegeben, worauf an späterer Stelle eingegangen werden soll.

Die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion II:

$$K_{II} = \frac{(E_2X_3^{---}) (E'(AT-SO_3)_3)^2}{(E'_2X_3^{---}) (E(AT-SO_3)_3)^2}$$

oder in anderer Form geschrieben:

$$K_{II} = \frac{\frac{(E_2X_3^{---})}{(E(AT-SO_3)_3)^2}}{\frac{(E'_2X_3^{---})}{(E'(AT-SO_3)_3)^2}}$$

ist der Quotient aus den Konzentrationsverhältnissen:  
(Komplexierte Ionen) / (Am Austauscher gebundene Ionen)<sup>2</sup>  
für zwei beliebige Seltenerden, die sich in Affinität und Komplexstabilität unterscheiden.

Zur Vereinfachung kann man setzen:

$$K_{II}(E-E') = \frac{K_I(E)}{K_I(E')}$$

So lassen sich  $K_{II}$ -Werte für beliebige Ionenpaare berechnen, deren Grösse ein Mass für die Trennmöglichkeit ist.

Die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion III:

(hier sei nur die des Austauschgleichgewichtes IIIb angeführt)

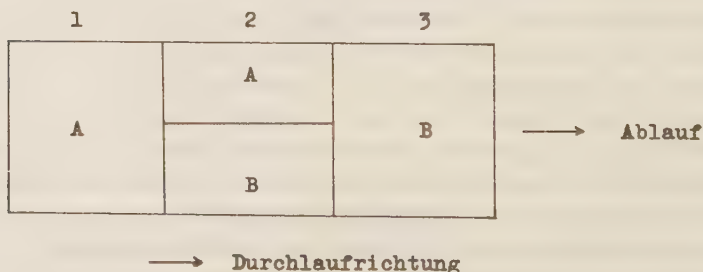
$$K_{III} = \frac{(CuX^-)^3 (E(AT-SO_3)_3)^2}{(Cu(AT-SO_3)_2)^3 (E_2X_3^{---})}$$

gibt ein Mass für den Einfluss von Sekundärmetall beim Trennprozess.

2.) Der Einfluss der Säulenlänge auf die Trennwirkung  
einer Ionenaustauschersäule.

Bei Anwendung des Ionenaustauschvorganges zur Anreicherung bestimmter Stoffe oder Trennung von Gemischen verwendet man im allgemeinen Austauschersäulen, die das körnige Austauschermaterial enthalten und mit der zu trennenden Lösung beschickt werden. Sieht man hier zunächst von den Affinitäts- und Komplexierungserscheinungen ab, die ja die Grundvoraussetzung für den Ionenaustauschprozess darstellen und für die Konzentrationsverteilung auf der Säule verantwortlich sind, so bleiben weiterhin einige Faktoren zu nennen, deren Einfluss auf die Differenzierung des Vorganges und damit auf die Trennwirkung einer Ionenaustauschersäule massgebend ist. Neben den Austauschereigenschaften und den Verfahrensbedingungen, wie Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur, ist die Dimensionierung der Austauschersäule für den Erfolg einer Trennung entscheidend. Da eine exakt quantitative Ermittlung der Abhängigkeit des Trenneffektes von den Säulenabmessungen wegen der Kompliziertheit der in durchströmten Austauscherpackungen stattfindenden Vorgänge unter Einstellung undefinierbarer und nichtstationärer Gleichgewichte nicht möglich ist, war es Aufgabe der vorliegenden Arbeit, diese Abhängigkeit auf empirischem Wege aufzuzeigen und die Ergebnisse für die in unserem Rahmen durchgeführten Trennungen nutzbar zu machen. Da die Veränderungen der Zusammensetzung des Eluates bei variierender Harzbettlänge untersucht werden sollten, sei hier kurz auf den grundlegenden Vorgang in der Säule eingegangen. Aus einer Lösung AX sollen sämtliche Ionen A eliminiert werden, wozu ein Kationenaustauscher, der mit den Gegenionen B beladen ist, verwendet wird. Voraussetzung hierfür ist, dass

die Affinität des Ions A gegenüber dem Austauscher grösser ist, als die von B. Hierbei stellt sich an jedem Austauschersegment das natürliche Gleichgewicht ein, und die nicht ausgetauschten Ionen A kommen mit weiterem noch unverbrauchtem Austauschermaterial in Berührung. Aus den obersten Harzschichten werden mit wachsender Betriebsdauer sämtliche Ionen B durch A verdrängt, da durch fortlaufend einströmende Lösung AX die ursprüngliche Gleichgewichtslage von A (am Austauscher gebunden) verschoben wird. Hierdurch wandert die Übergangszone, in welcher der Austausch zwischen A und B stattfindet, immer weiter in der Säule fort, bis schliesslich ihr unterer Rand das Ende der Säule erreicht, was man als Durchbruchbeginn, bezogen auf Ionenart A, bezeichnet. Während vor Erreichung dieses Stadiums eine reine Lösung BX die Kolonne verliess, (Gesamtkonzentration der ausströmenden- = Gesamtkonzentration der einströmenden Lösung) fliesst nun eine Mischlösung BX und AX ab, der nach Durchlauf des Übergangsgebietes reine AX folgt. Die nachstehende Skizze gibt die Konzentrationsverteilung der am Austauscherharz haftenden Ionenarten zu einem beliebigen Zeitpunkt zwischen Austauschbeginn und Durchbruch schematisch wieder.



In den obersten Harzsegmenten ist der Austausch zwischen B und A quantitativ, so dass die Zone 1 nur die Ionen A enthält.

Zone 2 stellt die Übergangszone dar, in welcher die einströmenden affineren Ionen A die Ionen B teilweise von ihren Plätzen am Harz verdrängt haben. In diesem Abschnitt nimmt die Konzentration an A mit fortlaufender Entfernung vom oberen Filterbettrand ab, die an B ständig zu. In der 3. Zone besitzt der Austauscher noch seine ursprüngliche Beladungsart. Auf Grund der anfangs vorausgesetzten Affinitätsungleichheit zwischen den Ionen A und B werden sich die im Verlaufe des Vorganges eventuell auftretenden Unregelmässigkeiten stets kompensieren. Dies wäre der Fall, wenn durch unvollständige Gleichgewichtseinstellung die Ionen B zum Teil hinter der Übergangsfront zurückgeblieben wären, oder Ionen A dieser vorauseilten. Die Front des Ions A wird so im Laufe ihrer Verschiebung in der Säule eine definierte Ausbildung erreichen, für deren Ausmass die durch den Affinitätsunterschied gegebene Gleichgewichtslage entscheidend ist. Je grösser dieser Unterschied, umso begrenzter ist die Übergangszone und damit umso ausgeprägter die Front der Laufenden Ionensorte. Die Breite des mit beiden Ionensorten besetzten Übergangsgebietes ist also eine Funktion der Affinitätsunterschiede und wird im definierten Fall nach Durchsatz einer bestimmten Austauschermenge eine gleichbleibende Abmessung erreichen. Von nun an verändert sich die Länge der Zone 2 (s. Skizze) bei weiterer Wanderung durch die Säule nicht mehr, was gleichbedeutend damit ist, dass das Auflösungsvermögen zwischen A und B seine Grenze erreicht hat. Liegen extreme Verhältnisse hinsichtlich des Affinitätsunterschiedes zwischen den beteiligten Ionensorten vor, - das wäre der Fall, wenn  $\text{Aff. (A)} \gg \text{Aff. (B)}$  -, so schrumpft das Übergangsgebiet immer weiter zusammen, was schliesslich zu einer Auftrennung in zwei Zonen führt, die je nur die eine Ionensorte enthalten. Diese Möglichkeit ist jedoch bei der Trennung von Seltenen Erden auf Grund der natürlichen Voraussetzungen nicht gegeben. Im oben erwähnten Versuch, der im Prinzip auf das Verfahren der Trennung von SE angewendet werden kann, ist es demnach erforderlich, hinsichtlich der Säulenlänge die Voraus-

setzung dafür zu schaffen, dass sich natürlich auftretende Unregelmässigkeiten während der Wanderung durch das Harz ausgleichen und sich dadurch stationäre Breiten der Übergangsgebiete ausbilden können. Wie schon erwähnt, stellen sich die gesetzmässig bedingten Verhältnisse erst nach einer gewissen Berührungszeit mit dem Harz, oder anders formuliert, erst nach Ablauf einer genügend grossen Zahl von Austauschreaktionen, ein, wozu eine Mindestsäulenlänge erforderlich ist. Die für den oben beschriebenen einfachen Vorgang geltenden Aussagen lassen sich im Prinzip auf kompliziertere Verhältnisse übertragen, wie sie bei der Trennung von aus mehreren Komponenten bestehenden Gemischen vorherrschen. In diesem Fall wird sich das in der Säule ausgebildete Gesamtionenband aus mehreren Zonen zusammensetzen, die jede nur mit einer Ionenart besetzt ist und jeweils durch ein Überlappungsgebiet von der nächsten reinen Zone getrennt ist. Je geringer nun die Affinitätsunterschiede zwischen den zu trennenden Ionen sind, umso breiter sind die Übergangszonen. Um dennoch eine weitgehende Differenzierung bei der Abtrennung zu erhalten, muss durch entsprechende Säulendimension die Möglichkeit geschaffen werden, dass sich die wenig ausgeprägte Unterschiedlichkeit in der Gleichgewichtslage zwischen den Nachbarionen in der Konzentrationsverteilung am Harz einstellt, und auftretende Unregelmässigkeiten ausgeglichen werden. Gerade bei der Trennung von SE, deren Verschiedenheit hinsichtlich der Bindungsfestigkeit am Harz minimal ist, ist die Verdrängungstendenz des Ions mit grösserer Affinität, gegenüber dem mit kleinerer, sehr gering, so dass meist mehrere Austauschmöglichkeiten auftreten müssen, bevor ein Platzwechsel eintritt. Das heisst, dass der Weg, den das Ion bis zu seinem Austausch zurücklegt, grösser ist, gegenüber der Strecke bei Vorgabe zweier Ionen mit grosser Affinitätsdifferenz.

In der am Kopf der Säule einströmenden Lösung, entsprechend AX im obigen Versuch, sind 6 benachbarte Yttererden enthalten, die zunächst auf Grund genügend vorhandener Austauschstellen am Harz in der obersten Austauscherschicht regellos fixiert werden, wobei der Austausch gegen am Harz gebundene Na-Ionen für jedes Erdenion quantitativ verläuft. Das Hinzukommen weiterer Erdenlösung auf diese Harzschicht hat nun das Auftreten von Konkurrenzreaktionen zwischen den einzelnen Erdenionen zur Folge, indem die zum Austauscher affineren Ionen die Plätze gegen weniger fest gebundene Ionen tauschen, letztere also verdrängt werden. Dieser Vorgang bewirkt, dass, verglichen mit der ursprünglichen Verteilung, eine Konzentrationsveränderung auftritt, wobei die Konzentration der leichtesten Seltenerden mit zunehmender Betriebsdauer ständig wächst, die der schwersten in gleichem Verhältnis abnimmt, bis schliesslich sämtliche austauschaktiven Harzplätze mit dem Ion grösster Austauscheraffinität besetzt sind. Neu einströmende Lösung passiert nun unverändert diese Zone, das Austauschgebiet verschiebt sich nach unten, und der analoge Vorgang gewährleistet schliesslich eine den gesetzmässigen Voraussetzungen entsprechende Verteilung der Ionen, geordnet nach abnehmender Bindungsfestigkeit am Harz, in der Austauschersäule. Das Auftreten dieser im idealen Falle reinen Zonen ist jedoch nur möglich, wenn ein genügend grosser Durchsatz stattgefunden hat. Würde man nun bei begrenzter Säulenlänge die Beschickung mit Gemischlösung bis zum Erdendurchbruch fortsetzen, so ist zwar die gesetzmässige Anordnung der Ionen in den obersten Harzschichten erreichbar, jedoch nimmt die relative Unordnung mit wachsender Entfernung vom oberen Säulenrand zu, da sich die unteren Austauscherschichten noch im Übergangsstadium befinden und laufend neu auszutauschende Ionen hinzukommen. Der durch diese Anordnung erreichte Trenneffekt ist unzulänglich. Um eine Verbesserung zu erhalten, müssen Bedingungen geschaffen werden, unter

denen der bislang unvollständige Austauschvorgang bis zur Einstellung möglicher Gleichgewichte fortgeführt werden kann. Zu diesem Zweck unterbricht man die Zufuhr weiterer Gemischlösung und ermöglicht durch Anwendung eines Laufmittels das Weiterwandern der Ionen in der Austauscherpackung.

Dieses Laufmittel, in unserem Versuch ein Komplexbildner, steigert aber gleichzeitig die Selektivität des Austauschers, indem die einzelnen Ionen entsprechend ihrer Komplexstabilität in verschieden starkem Maße an einem Ionenaustausch teilnehmen können, so dass also bei Verwendung von Komplexbildnern die ursprüngliche, durch den Affinitätsunterschied gegebene, Austausch tendenz gesteigert werden kann.

Bei diesem Elutionsvorgang, bei dem die komplexierten Erden mit neuem Austauschermaterial einer dahintergeschalteten Zweitsäule in Berührung gebracht werden, erfolgt die Komplexierung der einzelnen Erden in verschieden starkem Maße, wobei jeweils die schwerere Erde mit Vorrang vom Harz gelöst wird. Überträgt man diese Vorstellung auf den Vorgang im Übergangsbereich, so resultiert dort eine Verarmung an schwererer Erde, was eine Verschärfung der Fronten der einzelnen Erdenzonen zur Folge hat. Indem die Breite der Überlappungsgebiete geringer wird, verbessert sich die Trennung der im Gemisch vorhandenen Ionensorten. Da die leichten Anteile einerseits grössere Harzaffinität und andererseits geringere Tendenz zur Komplexbildung besitzen als die schweren Komponenten, werden erstere, im Vergleich zu letzteren, länger am Harz festgehalten und haben demnach eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit als die Ionen mit grosser Komplexstabilität. Das Gesamterdenband erfährt hierdurch eine Streckung, bis ein Verteilungsgrad erreicht ist, der in diesem Falle durch die Gesetzmässigkeit von Affinitäts- und Komplexbildungseinfluss gegeben ist. Zur Erreichung dieses Zustandes ist eine Mindestsäulenlänge erforderlich, die eine Streckung des ursprünglichen Erdenbandes bis zu dessen Gleichgewichts-

lage garantiert. Bei weiterer Verlängerung tritt keine Verbesserung des Trenneffektes mehr ein, da die Breiten der Übergangszonen nun ein unveränderliches Ausmaß erreicht haben. Liegt diese Gleichgewichtslänge vor, so schreitet das Band bei weiterer Elution mit konstanter Länge durch die Kolonne fort. Das heisst, dass der Anfang des Bandes nun mit derselben Geschwindigkeit wie das Ende in der Säule wandert. Neben der Säulenlänge ist auch noch der Durchmesser des Harzbettes für den Trenneffekt entscheidend. Im allgemeinen ist die Anforderung für eine gute Trennung der SE, dass das Erdenband im Vergleich zu seinem Durchmesser lang ist, wobei irgendein Überschneiden des Bandes klein ist, verglichen mit der Länge des Bandes. Auch aus diesem Verhalten wird geschlossen, dass eine Vergrösserung der Kolonne über die Länge des ausgebildeten Erdenbandes hinaus, den Trenneffekt nicht mehr beeinflusst.

### 3.) Über die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Beladungsart der Zweitsäule.

Der Grad der Trennung ähnlicher Stoffe wird in entscheidendem Masse durch die Anzahl der Austausch auf der Säule bestimmt. Bedeutend ist die Voraussetzung, dass die Austauschreaktion II, also die Wechselbeziehung zwischen E und E', mit genügender Häufigkeit stattfinden kann, wodurch eine Differenzierung der Seltenen Erden möglich gemacht wird. Ort dieses Vorganges ist die Zweitsäule, deren Beladungsart obige Voraussetzung in verschieden starkem Masse zulässt. Ist die Sekundärsäule mit Na-Ionen beladen, so finden an der Erdenfront nur vereinzelt Austauschreaktionen gegen Na statt, da die Komplexe der Seltenen Erden wegen ihrer grossen Stabilität nicht zerstört werden. Obwohl also die Erdenionen die weitaus grössere Harzaffinität besitzen, tritt keine Adsorption derselben am Harz ein. Sie durchlaufen in ihrem starken Komplexverband die Austauschersäule

und kommen schon kurz nach Beginn der Elution zum Durchbruch. Obgleich in diesem Falle die SE nicht in Form einer bandenartigen Folge von Lokalisierung und Delokalisierung durch die Austauscherpackung wandern, - sie bleiben praktisch zunächst auf der Primärsäule fixiert und werden von dort fraktioniert desorbiert - ist dennoch eine Verbesserung der Trennung bei Einführung einer Zweitsäule zu erwarten, da sich beim Durchlauf durch das verlängerte Harzband Unregelmäßigkeiten in der Gleichgewichtseinstellung ausgleichen können.

Für die Gleichgewichtskonstanten der Austauschreaktionen



berechneten W. Noddack und G. Oertel 54) im Falle des Austausches gegen Yttrium die folgenden Werte:

$$K_{Y-Na} = 10^{-25,6}; \quad K_{Y-Cu} = 10^{4,26};$$

Befinden sich die getrennt betrachteten Systeme im statischen Gleichgewicht, so unterscheiden sich ihre Gleichgewichtskonstanten um rund 30 Zehnerpotenzen. Beim Vergleich beider Reaktionen stellt man fest, dass unter Verwendung von Cu als Hilfsmetall, das Gleichgewicht, relativ gesehen zu dem von Na, auf der Seite des Cu-Komplexes liegt. Umgekehrt, bei Verwendung von Na, auf der Seite des Erdenkomplexes. Obwohl die für statische Verhältnisse geltenden Konstanten nicht unmittelbar auf die bei einer Säulentrennung auftretenden dynamischen zu übertragen sind, - das nach Elutionsbeginn eingestellte statische Gleichgewicht wird durch den bei weiterer Komplexonzufuhr herrschenden Komplexon- bzw. Metallüberschuss gestört - bestehen

auch im praktischen Vorgang die oben aufgezeigten graduellen Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten. So wird bei Verwendung von Cu als Hilfsmetall, gegenüber der von Na, das betreffende Erdenion vom Austauscher rascher gebunden, während das Hilfsmetall Cu, im Vergleich zu Na, die grössere Neigung hat, in dem Komplex zu gehen. Die Beladung der Sekundärsäule mit Cu ist also darin begründet, dass die komplexierten SE am sofortigen Durchbruch gehindert werden - man bezeichnet dies auch "zurückhaltende Wirkung" des Hilfsmetalls - und sich dadurch die Dauer der wichtigsten Austauschreaktion (II) auf ein Maximum ausdehnt. Diese zurückhaltende Wirkung des Cu auf Seltenerden ist in erster Linie durch die Stabilitätskonstante des Cu-Komplexes und erst in zweiter durch die Affinitätskonstante gegeben. Durch Ablaufen der Austauschreaktion III b als Hilfskomplex werden die Erdengemische somit längere Zeit auf der Kolonne zurückgehalten. Dieser Vorgang findet aber lediglich am Kopf des Erdenbandes statt, wodurch die Erden Gelegenheit haben, bis zum vollausgebildeten Band zu spreizen. Auch hier sollte eine Verlängerung der Austauscherkolonne über ein durch die Gleichgewichtsbandlänge gegebenes Mindestmass hinaus keine Steigerung des Trenneffektes bewirken. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass bei Einführung eines Hilfsmetalls mit zurückhaltender Wirkung die Trenneffekte gut verbessert werden, was durch die experimentell erhaltenen Ergebnisse bestätigt wird.

#### 4.) Diskussion der Versuchsergebnisse bei der Ermittlung der Abhängigkeit des Trenneffektes von Säulenlänge und Beladungszustand.

In den in Kap. IV Abs. 1 aufgeführten Versuchen wurde ein Gemisch von Seltenen Erden am Ionenaustauscher Lewatit S 100 bei veränderlicher Kolonnenlänge und verschiedenem Beladungszustand

der Folgesäulen getrennt. Wie die Ergebnisse der Versuche zeigen, ändert sich die Form der Elutionskurven bei variieren- der Säulenlänge, und die Trenneffekte erreichen bei den vor- gegebenen Bedingungen ein Maximum, welches durch eine Abänderung der Länge des Harzbettes dann nicht mehr überschritten wer- den kann. Versuch 1 beschreibt eine Trennung, wobei ledig- lich eine Trennsäule mit Erden beladen war und anschliessend eluiert wurde. Diese Trennung, deren Effekt wenig befriedi- gend ist, beruhte nur auf der unterschiedlichen Harzaffini- tät und Komplexstabilität der einzelnen Erden. Das auf dem Austauschharz haftende Erdenband hatte in diesem Säulen- maßstab keine Möglichkeit zu spreizen, wodurch also der die Trennung begünstigende Effekt der Bandverlängerung bis zur Gleichgewichtslänge nicht auftreten konnte. Wird nun die Ge- samtkolonnenlänge durch Dahinterschalten einer Folgesäule vergrößert, so steht einer Streckung des Erdenbandes nichts entgegen, wodurch ein anderer Ordnungszustand der Erden auf der Säule erreicht wird.

Eine Zusammenstellung der Anreicherungsspitzen der einzelnen Komponenten in Versuch 1 bis 4 enthält Tabelle 38. Da die An- reicherung von Yttrium auf Grund seines grossen Überschusses bei allen Versuchen gleich gross ist, kann sie kein Mass für den Trenneffekt darstellen und soll deshalb in nachfolgen- der Zusammenstellung unberücksichtigt bleiben. Ebenso werden die in minimaler Konzentration vorhandenen Anteile an Tb und Gd nicht aufgeführt.

Tabelle 38

| Vers.<br>Nr. | Gesamt<br>S-Länge (cm) | Er-Anr.<br>M-% | Ho-Anr.<br>M-% | Dy-Anr.<br>M-% |
|--------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1            | 120                    | 50             | 4              | 25             |
| 2            | 240                    | 80             | 7              | 35             |
| 3            | 360                    | 89             | 8              | 36             |
| 4            | 480                    | 78             | 10             | 35             |

In Abbildung 19 sind die maximalen Anreicherungsspitzen als Funktion der Gesamtkolonnenlänge dargestellt.

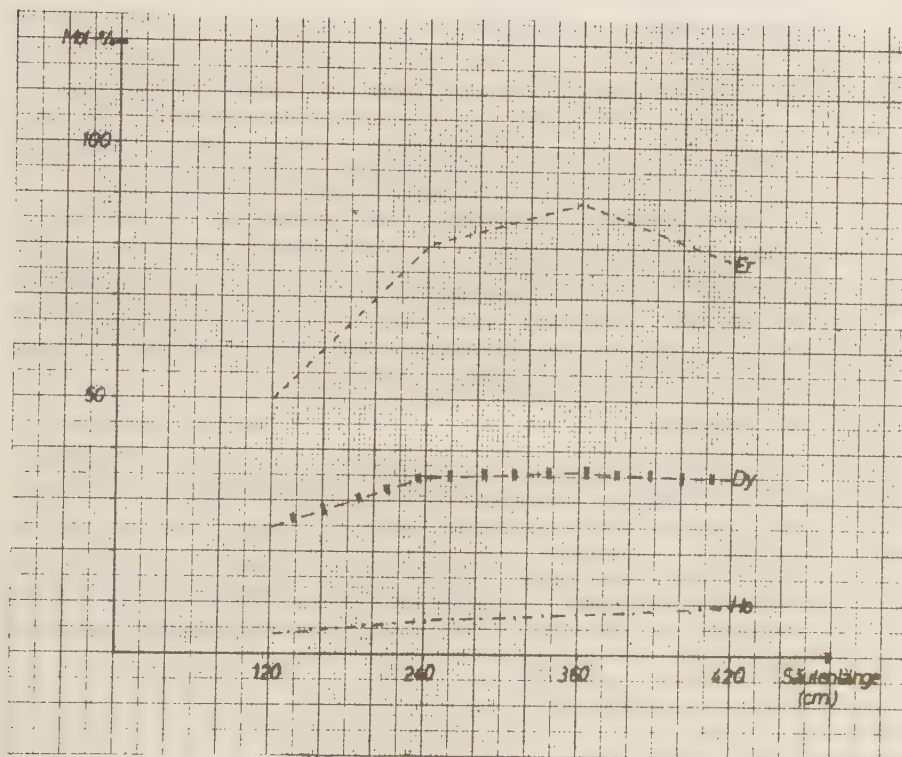


Abb. 19) Darstellung der Anreicherungsspitzen in Abhängigkeit von der Kolonnenlänge bei Verwendung von Sekundärsäulen im Na-Stadium.

Wie aus Abbildung 19 zu ersehen ist, ergeben sich die maximalen Anreicherungen der im Gemisch enthaltenen Komponenten bei Versuchsanordnung 3, das heisst, bei Verwendung zweier Sekundärsäulen im Na-Stadium. In Übereinstimmung mit den in Kap. V Abs. 2 und 3 gemachten Aussagen über die Vorgänge in den Folgesäulen und den daraus zu erwartenden Effekten, brachten umseitige Versuchsergebnisse Aufschlüsse über eine Steigerung der Trennwirkung durch Verlängerung des Harzbandes. Durch Vergleich der Ergebnisse aus Versuch 1 und 2 ist eine enorme Verbesserung der Trennbarkeit zu ersehen, und das weitere Ansteigen der Anreicherungskurven von Anordnung 2 zu 3, also bei Vergrösserung der Gesamtlänge um eine weitere Säuleneinheit, zeigt, dass ein endgültiger Ausgleich der vorhandenen Unregelmässigkeiten erst bei einer Verlängerung um den Faktor 3 vorhanden ist.

Liegen diese Verhältnisse vor, so sind maximale Effekte zu erwarten. Eine zusätzliche Erhöhung der Zahl der Sekundärsäulen bewirkt keine weitere Steigerung des Trenneffektes.

Für die Versuche 5 bis 7 gilt Tabelle 39, in der die den Trennverlauf charakterisierenden Anreicherungsspitzen der Bestandteile Er, Ho und Dy aufgeführt sind. Abbildung 20 gibt die Abhängigkeit zwischen Anreicherung und Säulenlänge graphisch wieder.

Tabelle 39

| Vers.<br>Nr. | Gesamt-<br>S-Länge (cm) | Er-Anr.<br>M-% | Ho-Anr.<br>M-% | Dy-Anr.<br>M-% |
|--------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 5            | 240                     | 99,5           | 10             | 29             |
| 6            | 360                     | 99,5           | 30             | 78             |
| 7            | 480                     | 99,5           | 23             | 75             |

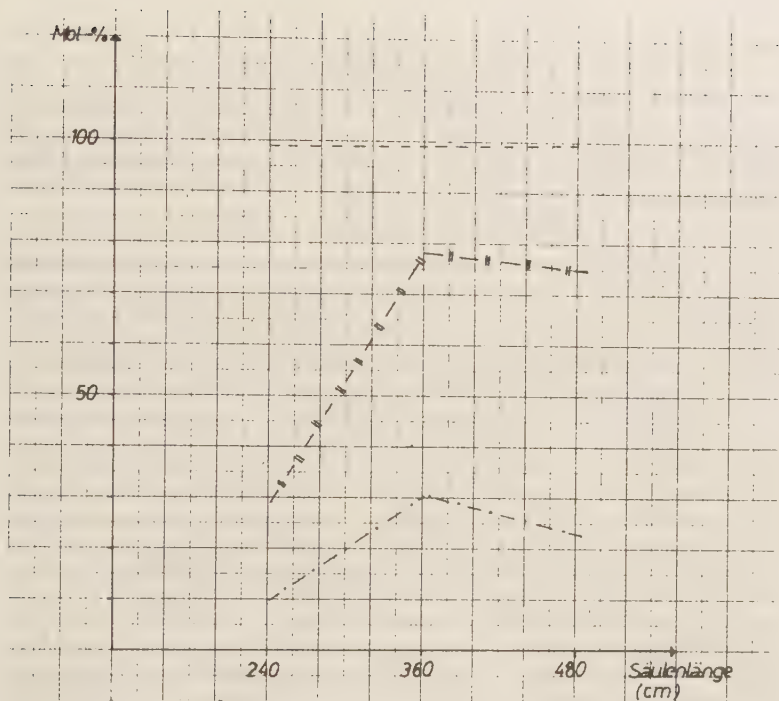


Abb. 20) Darstellung der Anreicherungsspitzen in Abhängigkeit von der Kolonnenlänge bei Verwendung von Sekundärsäulen im Cu-Stadium.

Bei Verwendung von Sekundärsäulen im Cu-Stadium ist im Vergleich zu der von Na-Folgesäulen eine weitaus grössere Erhöhung des Trenneffektes gewährleistet. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Steigerung zwischen den Werten aus Versuch 1 mit denen aus Versuch 6 betrachtet. Wie die Maxima der Anreicherungskurven (vergl. Abb. 20) zeigen, ist hier die Minimal-säulenlänge zur vollständigen Ausbildung des Gleichgewichts-

erdenbandes durch die Versuchsanordnung 6 gegeben, in der auf die mit Erden beladene Primärsäule zwei Cu-Säulen folgen. In diesem Falle handelt es sich um die tatsächliche Länge des Erdenbandes, welches sich durch Auftrennung in einzelne Zonen und Übergangsgebiete spreizen konnte.

Die graphischen Abbildungen 19 und 20 zeigen einen mehr oder weniger starken Abfall der Anreicherungs spitzen bei Einführung einer dritten Folgesäule. Diese Erscheinung mag darin begründet sein, dass bei weiterer Verlängerung der Säule über die Minimallänge hinaus die im Gleichgewichtsband geordneten Seltenerden einer Rückdiffusion und Umordnung unterliegen. Wird also eine Trennung durchgeführt, bei der die Länge der Säule weit grösser als die des Erdenbandes ist, so tritt eine Verschlechterung des Trenneffektes auf. Bei Verwendung von Folgesäulen im Cu-Stadium erhält man die für den Effekt der Trennung günstigste Anordnung der Erden bei Verlängerung um zwei Säuleneinheiten, das heisst, unter obigen Bedingungen bei Verlängerung der Primärsäule um den Faktor 3.

In Kap. V Abs. 3 wurde bereits dargestellt, dass durch Einführung eines Hilfskomplexes eine Erhöhung des Trenneffektes gegeben ist. Wie oben erwähnt, stimmen diese Aussagen mit den Versuchsergebnissen überein, und es soll diese Abhängigkeit des Trenneffektes von der Beladungsart durch Vergleich zweier Versuchsanordnungen E - Na und E - Cu aufgezeigt werden.

Betrachtet man nämlich die Anreicherungsmaxima der verschiedenen Erden bei den Versuchen 3 und 6 ( s. Tab. 38 und 39) und vergleicht die entsprechenden Wertepaare für die gleichen Komponenten miteinander, so ist ein grosser Unterschied zu erkennen. Es sei betont, dass es sich hierbei um die Gegenüberstellung der beiden erfolgreichsten Trennungen der verschiedenen Kombinationen handelt. Folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der bei diesen beiden Versuchen erhaltenen Anreicherungs spitzen:

Tabelle 40

| Vers.<br>Nr. | Er-Anr.<br>M-% | Ho-Anr.<br>M-% | Dy-Anr.<br>M-% | Y-Anr.<br>M-% | Tb-Anr.<br>M-% | Gd-Anr.<br>M-% |
|--------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 3            | 89             | 8              | 36             | 99,5          | 2              | 1              |
| 6            | 99,5           | 30             | 78             | 99,5          | 2              | 2              |

Die Werte der prozentualen Anreicherungen der verschiedenen Erden liegen bei Verwendung von Folgesäulen im Cu-Stadium, mit Ausnahme von Y und Tb, bei weitem höher als bei Verwendung von Na-Säulen. Analoges lässt sich beim Vergleich der Versuche 2 mit 5 und 4 mit 7 darstellen. Es kann somit gesagt werden, dass das Cu als zurückhaltendes Ion bei der Trennung Seltener Erden gegenüber Na wesentlich besser geeignet ist. Im übrigen erweist sich das Cu als Hilfsmetall auch aus rein arbeitstechnischen Erwägungen als weit überlegen. Der Zunahme der Fraktionenzahl von 24 auf 31 in den Versuchen 3 und 4 entspricht bei den Cu-Versuchen eine Konstanz in der Anzahl der erdenhaltigen Fraktionen von 17 bis 18 Fraktionen bei Verlängerung um weitere Säuleneinheiten, was sowohl hinsichtlich der Elutionsdauer, als auch wegen des Aufwandes an Arbeitsmaterialien von Vorteil ist.

Die Ergebnisse der Versuche 8 und 9 verdeutlichen, dass bei Verlängerung des Harzbettes der eigentlich entscheidende Einfluss auf den Trenneffekt durch die zurückhaltende Wirkung des eingeführten Hilfsmetalls gegeben ist.

Tabelle 41

| Vers.<br>Nr. | Gesamt-<br>S-Länge (cm) | Er-Anr.<br>M-% | Ho-Anr.<br>M-% | Dy-Anr.<br>M-% |
|--------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 8            | 360                     | 97             | 11             | 33             |
| 9            | 480                     | 99,5           | 20             | 66             |

Die Säulenordnung im Versuch 8 war, E - Na - Cu; die im Versuch 9, E - Na - Cu - Cu;

Vergleicht man die in Tabelle 41 zusammengestellten Anreicherungsspitzen mit den Ergebnissen voriger Versuche, so zeigt sich eine etwaige Gleichheit der Effekte zwischen Versuch 8 und Versuch 5. Die Anordnung E - Na - Cu entspräche in ihrer Wirkung der Anordnung E - Cu in Versuch 5. Folglich bringt die zusätzliche Einführung einer Na-Säule zwischen E- und Cu-Säule keine wesentliche Veränderung des Elutionsverlaufes mit sich. Verlängert man jedoch die Gesamtkolonne um eine zusätzliche Cu-Säule, so resultiert erwartungsgemäss eine Effektsteigerung. Ein zu oben analoger Vergleich wäre die Gegenüberstellung der Versuche 9 und 6 ( E-Cu-Cu). Die durch Versuchsanordnung 9 erhaltenen Ergebnisse liegen jedoch etwas tiefer als die bei Versuch 6.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei Vorhandensein von Sekundärsäulen im Cu-Stadium die zusätzliche Einführung von Na-Säulen auf den Trenneffekt ohne Einfluss ist.

#### 5.) Über die Abhängigkeit des Trenneffektes vom $p_H$ des Elutionsmittels.

Im Folgenden soll eine Betrachtung darüber angestellt werden, inwieweit sich der Trenneffekt bei der Trennung Yttererden in grossen Mengen am Ionenaustauscher durch verschiedene Aciditäten des Elutionsmittels verändern lässt. Durch die Schaffung idealer Voraussetzungen hinsichtlich der Säulenlänge und der Beladungsart der Sekundärsäule konnte ein maximaler Ordnungszustand der Erden in der Kolonne erreicht werden, der im allgemeinen einem guten Anreicherungseffekt entspricht. Das haftende Erdenband muss nun durch den Elutionsprozess von der Kolonne gelöst werden, dessen Durchführungsart sowohl eine Verbesserung

als auch eine Verschlechterung der ursprünglichen Konzentrationverteilung zur Folge haben kann. Zu einer Trennung bedarf es aber einer weiteren Differenzierung des Erdenbanes, was in übertragenem Sinne einer nochmaligen Streckung gleichkommt. Indem die Voraussetzungen für eine Vergrößerung der Geschwindigkeitsunterschiede bei der Wanderung der einzelnen Erden geschaffen werden, verringern die Übergangsgebiete ihre bisher stationären Breiten, die Überlappungserscheinungen werden vermindert, und die Konzentrationsverteilung der Erden im Eluat für den Trennzweck verbessert. Hierbei kann man zwar die natürliche Reihenfolge in der Abtrennung nicht ändern, durch Beschleunigung bzw. Zurückdrängung einzelner Ionensorten gelingt es jedoch, die vorhandene Unterschiedlichkeit der Bestandteile zu unterstützen und zur Trennung auszuwerten.

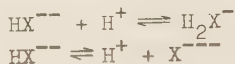
Die Austauschreaktion I



gibt die Abhängigkeit des Elutionsvorganges von der Wasserstoffionenkonzentration wieder, und die Gleichgewichtskonstante  $K_I$  stellt ein Maß für die Abtrennbarkeit des betreffenden Ions bei Elution mit Komplexbildner dar. Lässt man zunächst den Affinitätseinfluß außer acht, man begeht dadurch keinen großen Fehler, da dieser Einfluß klein gegenüber der Komplexbildungswirkung ist, so ist die Größe des Verteilungskoeffizienten zwischen am Austauscher und im Komplex gebundenen Erden durch die Stabilitätsverhältnisse der sich bildenden Komplexe gegeben.

Wie aus Berechnungen hervorgeht, wachsen die  $K_I$ -Werte in der Reihe der Seltenen Erden mit zunehmender Ordnungszahl an, das heißt, die Gleichgewichte verlagern sich in diesem Sinne immer mehr zur Seite der komplexierten Erden hin, was gleichbedeutend damit ist, daß unter Gleichgewichtsbedingungen die Konzentration der komplexgebundenen Erden mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Obigem Gleichgewicht entsprechend, lässt sich

jedoch die Komplexbildung und damit die Konzentration an  $E_2X_3^{---}$  durch Veränderung der  $(H)$ -Konzentration beeinflussen. Die Steuerung des Komplexbildungsvorganges verläuft indirekt auch über die Konzentration an  $(HX)^{--}$ , da diese einerseits durch obige Gleichung mit der  $(H)^+$ -Konzentration verknüpft ist und andererseits nach:



in Abhängigkeit zur  $(H)^+$ -Konzentration steht. Daher muss angenommen werden, dass ihre Konzentration durch den  $p_H$ -Wert beeinflusst wird und als nicht konstant anzusetzen ist, obwohl es sich im Falle der Nitrilotriessigsäure um eine starke zweiprotonige Säure handelt, deren 3. H-Atom erst bei sehr hohen  $p_H$ -Werten abgegeben wird. Wie L. Hartinger 45) berechnet hat, liegt im  $p_H$ -Bereich 4 bis 8 das Komplexon zu 100% in Form von  $HX^{--}$ -Ionen vor, die aktuellen Aciditäten liegen aber bei unseren Versuchen im  $p_H$ -Bereich 2,2 bis 3,6. Indem die Gleichgewichtswerte ihre konstante Grösse behalten, kann man durch Erhöhung der  $(H)^+$ -Konzentration die Komplexbildung zurückdrängen und durch Verminderung der Acidität diese Tendenz fördern. Auf Grund unterschiedlicher Komplexstabilität wird sich eine  $p_H$  Veränderung bei der Komplexbildung der einzelnen Erden in verschieden starkem Masse bemerkbar machen. Während ein sehr stabiler Erdenkomplex seine relativ hohe Bildungstendenz beibehält, kann die Bildung eines an sich schwächeren Komplexes weitgehend zurückgedrängt werden. Durch diese Beeinflussung der Komplexbildung ist es möglich, den Elutionsprozess in der Weise zu steuern, dass eine weitere Auftrennung des Erdenbandes erreicht wird. Gibt man z.B. eine geringe  $(H)^+$ -Konzentration vor, so liegen die Gleichgewichte für sämtliche Erden stark auf der rechten Seite, die Erden werden im Sinne ihrer unterschiedlichen Komplexbildungsneigung stark in den Komplex gedrängt

wodurch der auf der Säule vorliegende Ordnungszustand sogar verschlechtert wird. In diesem Falle treten Überlappungen auf, indem ein Erdengebiet durch das nachfolgende zum Teil überdeckt wird. Arbeitet man hingegen bei grosser Acidität, so tritt der umgekehrte Vorgang auf. Die Bildung sämtlicher Erdenkomplexe wird verzögert, wobei aber aus der damit verbundenen Streckung des Erdenbandes eine relative Anreicherung der verschiedenen Bestandteile in den einzelnen Zonen resultiert. In diesem Falle wird die Differenz der Bildungsneigung zwischen zwei Seltenen Erden vergrössert, was sich auch darin zeigt, dass das zum Durchbruch notwendige Elutionsvolumen zunimmt. Im allgemeinen kann man sagen, dass bei grossem  $p_H$ -Wert die Trennwirkung schlecht, bei kleinem  $p_H$  diese weitaus besser ist, was auch durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Da aber andererseits der Durchsatz bei tiefen  $p_H$ -Werten wegen der Erniedrigung der Dissoziation der komplexbildenden Säure wesentlich geringer ist als bei hohen, müsste man in der Praxis, besonders bei der Trennung grosser Mengen, stets einen Kompromiss zwischen der Wirtschaftlichkeit und dem Trenneffekt schliessen. Wie folgende Überlegung zeigt, kann dies jedoch umgangen werden. Liegt ein zu trennendes Gemisch, bestehend aus den Elementen Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, vor, und trennt man dieses pro Versuch bei einem unterschiedlichen  $p_H$ -Wert des Elutionsmittels von der Säule, so ist nach obigen Aussagen der folgende Effekt zu erwarten. Bei jedem Versuchs- $p_H$ -Wert wird sich pro Elution eine ganz bestimmte Erde im Eluat, relativ gesehen, anreichern, was in diesem Falle gleichbedeutend ist mit der Aussage, dass deren Abtrennungsgrad von den Nachbarerden ein Maximum erreicht hat. Dabei verschiebt sich die Reihenfolge der einzelnen Erden mit zunehmendem  $p_H$ -Wert zu kleineren Ordnungszahlen hin, so dass also der für die Anreicherung einer leichten Erde günstigste  $p_H$ -Wert höher liegt, als der für die Anreicherung einer schwereren. Jedoch muss stets zwischen Anreicherung

einer Erde und Abtrennmöglichkeit derselben von ihren Nachbar-  
elementen unterschieden werden, da die durch hohe Trenn-  
 $p_H$ -Werte gegebene Anreicherung sämtlicher Komponenten eine  
Verschlechterung der Trennbarkeit zur Folge hat. Die Er-  
klärung für das Auftreten solcher Maxima ist dadurch gege-  
ben, dass sich die bei jeder Trennung auftretenden Einflüsse der  
Streckung und Zusammendrängung des Erdenbandes bei jedem  
 $p_H$ -Wert an anderer Stelle des Bandes gerade aufheben. Betrach-  
tet man das vorgegebene Erdengemisch, so müsste bei sehr klei-  
nem Versuchs- $p_H$ -Wert die schwerste Erde, also Lu, angereichert  
sein, während das nachfolgende Erdenband in zunehmendem Masse  
gestreckt wird. Bei mittlerer Acidität des Elutionsmittels er-  
fährt eine auf der Mitte des Bandes haftende Erde eine An-  
reicherung und wird gut abgetrennt, da vor dieser eine Über-  
lappung, nach ihr aber wieder eine Streckung auftritt. Im  
Falle vorgegebener geringer  $(H)^+$ -Konzentration erfolgt über  
das ganze Gebiet ein Übergreifen der jeweils leichteren Erde  
auf die Zone der schwereren.

Es ist also zunächst erforderlich, die für praktische Ver-  
hältnisse geltende Abhängigkeit einer jeden Komponente hin-  
sichtlich ihrer Abtrennbarkeit bei bestimmtem Versuchs- $p_H$ -  
Wert zu untersuchen. Kann man durch experimentelle Unter-  
suchungen derartige Angaben machen, so ist es naheliegend,  
diese Erfahrungen im praktischen Trennverfahren anzuwenden,  
indem man den Elutionsvorgang durch veränderliche Komplexonaci-  
dität steuert. Durch Anwendung bestimmter  $p_H$ -Werte, die genau  
dem Elutionsverlauf angepasst sein müssten, wäre es dann  
möglich, für jede Komponente im Erdenband die maximalen Trenn-  
verhältnisse zu schaffen und dadurch die Trennwirkung des ge-  
samten Verfahrens zu verbessern, indem sämtliche Verzögerungen  
und Überlappungen ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu einer etwa kontinuierlichen Veränderung des  
 $p_H$ -Wertes während der Elution, die man bei äquimolarer Zu-

sammensetzung des zu trennenden Gemisches anwenden könnte, - wobei selbstverständlich die dabei auftretenden Änderungen der Durchsätze zu berücksichtigen wären - handelt es sich hierbei um eine diskontinuierliche oder stufenweise Änderung der Komplexonacidität.

Neben Arbeiten von A l m und W i l l i a m s, 62) K e t t e - l e und B o y d, 63) sowie von E.C. F r e i l i n g 64) über Trennungen mit Hilfe einer Stufenelution, befassten sich insbesondere L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r 65) mit der Abhängigkeit des Trenneffektes vom  $p_H$  des Elutionsmittels beim Ionenaustauschverfahren. Ihnen gelang durch Elution bei verschiedenen  $p_H$ -Werten die quantitative Trennung eines Ceriterdengemisches, sowie die Ermittlung der spezifischen  $p_H$ -Werte, bei denen die einzelnen Ceriterden zum Durchbruch kommen. Da sich diese Daten mit zunehmender Ordnungszahl in der Reihe der SE nach tieferen Werten hin verschieben, müssten wir zur Erreichung analoger Effekte bei  $p_H$ -Werten arbeiten, die weit unter unseren tatsächlich vorgegebenen liegen. Diese Verhältnisse würden jedoch im halotechnischen Trennmaßstab einen zu kleinen Durchsatz bedingen, so dass wir angewiesen sind, eine größtmögliche Anreicherung von Yttererden zu erhalten, und zwar bei solchen  $p_H$ -Werten, bei denen sich Ceriterden gut trennen lassen. In der Wahl des  $p_H$ -Wertes sind sowohl nach unten, als auch nach oben gewisse Grenzen gesetzt, da im Falle zu grosser Acidität die NTE in Form der freien Säure ausfällt, weshalb die untere Grenze im möglichen  $p_H$ -Bereich bei  $p_H=2,0$  liegt. Wir konnten bei unseren Versuchen feststellen, dass der  $p_H$  des Eluates stets niedriger als derjenige der aufgegebenen Elutionslösung war. Demnach ist die aktuelle Acidität in der Kolonne nicht gleich der vorgegebenen, was bei einer quantitativen Betrachtung des Elutionsvorganges zu berücksichtigen ist. Ohne Zweifel ist

diese  $p_H$ -Abnahme durch den Elutionsprozess bedingt und erklärt sich aus der Austauschreaktion I, wonach mit jedem  $E_2X_3^{---}$  - Ion drei  $H^+$ -Ionen gebildet werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über das Verhältnis zwischen dem  $p_H$ -Wert des Eluanten und dem des Eluates, gemessen in 18 Versuchsreihen bei variiertter Acidität.

Tabelle 42

| $p_H$ des<br>Eluanten | $p_H$ des Eluates |         |         | durchschnittl.<br>$p_H$ - Wert |
|-----------------------|-------------------|---------|---------|--------------------------------|
|                       | Reihe A           | Reihe B | Reihe C |                                |
| 8,0                   | 4,0               | 4,1     | 3,8     | 4,0                            |
| 7,0                   | 4,15              | 4,25    | 3,7     | 4,0                            |
| 6,0                   | 3,6               | 3,55    | 3,85    | 3,7                            |
| 5,0                   | 3,4               | 3,5     | 3,4     | 3,4                            |
| 4,0                   | 2,9               | 2,9     | 2,8     | 2,9                            |
| 3,0                   | 2,1               | 2,2     | 2,1     | 2,1                            |

Abbildung 21 zeigt die graphische Abhängigkeit zwischen den  $p_H$ -Werten von Eluant und Eluat.

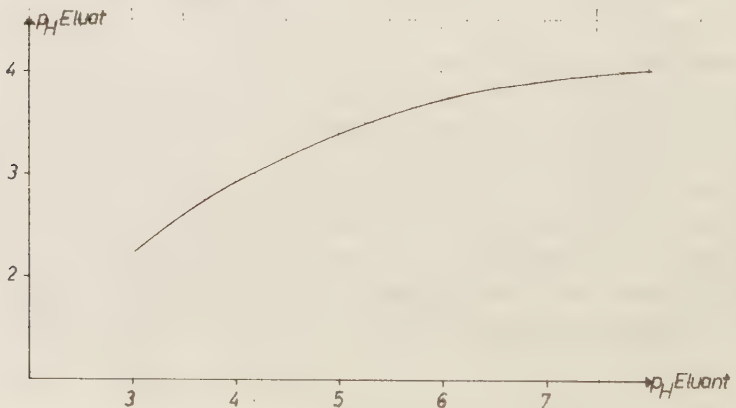


Abb. 21) Darstellung des  $p_H$ -Abfalles während der Trennung.

Aus einer Gegenüberstellung der Werte in Tabelle 42, sowie aus der graphischen Abbildung, ist zu ersehen, dass bei hohem  $p_H$  des Elutionsmittels eine relativ grosse  $p_H$ -Erniedrigung, bei kleinem  $p_H$  des Elutionsmittels eine geringe  $p_H$ -Erniedrigung gegenüber dem  $p_H$ -Wert des Eluates erfolgt. Dieser Effekt ist allein durch die Austauschreaktion I nicht zu erklären. Wie aus den Trennversuchen hervorgeht, steigt die Konzentration der Seltenerden im Eluat mit wachsendem  $p_H$  an, was aber nach Gleichgewicht I bedeutet, dass auf Grund der vermehrten Bildung von  $E_2X_3^{---}$  auch eine stärkere Bildung von  $(H)^+$ -Ionen eintritt, wodurch eben diese grössere  $p_H$ -Differenz bedingt ist. Hinzu kommt, dass eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bei hohen  $p_H$ -Werten, relativ gesehen, mehr ins Gewicht fällt, als dies bei niedrigen  $p_H$ -Werten der Fall ist, was sich in Abbildung 21 durch den Steigungsabfall der  $p_H$ -Kurve ausdrückt. Wie anfangs schon erwähnt, ist die quantitative Berechnung der Abhängigkeit des Austauschvorganges von der Acidität des Elutionsmittels mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden und kann bei Einführung grober Vereinfachungen auch nur zu Ansätzen führen, die zwar den prinzipiellen Einfluss der  $(H)^+$  auf den Elutionsvorgang wiedergeben, es aber nicht zulassen, Rückschlüsse auf praktische Trennungen zu ziehen.

Gibt man allgemein den Verteilungskoeffizienten  $E_2X_3^{---}/E^{+++}$ , also komplexierte Erden zu freien Erden, als Mass für eine Abtrennung der Erden von der Säule an, so resultiert die Trennwirkung zweier benachbarter Erden aus der Grösse der Differenz ihrer Verteilungskoeffizienten. Die Berechnung von  $E_2X_3^{---}/E^{+++}$  für die verschiedenen Erden sollte aus der Gleichgewichtsreaktion I möglich sein.

Die Gleichgewichtskonstante

$$K_I = \frac{(E_2X_3^{---}) (Na(AT-SO_3))_3^6 (H^+)^3}{(E(AT-SO_3)_3)^2 (HX^{--})^3 (Na^+)^6}$$

enthält neben der Komplexbildung auch noch den Austauschvorgang zwischen  $\text{Na}^+$ -Ionen und am Austauscher gebundenen Erdenionen, der sich durch die Teilreaktion:



formulieren lässt. Berücksichtigt man diesen Vorgang zunächst nicht, so kann für die Erreichung von  $\text{E}_2\text{X}_3^{---}/\text{E}^{+++}$  in Abhängigkeit vom  $\text{p}_\text{H}$ -Wert die folgende Gleichung verwendet werden:

$$\frac{(\text{E}_2\text{X}_3^{---})}{(\text{E}^{+++})^2} = \frac{(\text{HX}^{--})^3}{(\text{H}^+)^3} \cdot K^*_{\text{E}_2\text{X}_3}$$

Aus Tabelle 42 (s.S. 78) ergibt sich die Beziehung zwischen vorgegebener und aktueller Acidität. Die Werte hierfür sind neben den durch die  $\text{p}_\text{H}$ -Kurve ( s. S. 78 ) korrigierten Grössen in nachstehender Tabelle enthalten.

Tabelle 43

| vorgegebene<br>Acidität | aktuelle Acidität |                   |
|-------------------------|-------------------|-------------------|
|                         | gemessen          | graph. korrigiert |
| $10^{-3}$               | $10^{-2,1}$       | $10^{-2,2}$       |
| $10^{-4}$               | $10^{-2,9}$       | $10^{-2,9}$       |
| $10^{-5}$               | $10^{-3,4}$       | $10^{-3,4}$       |
| $10^{-6}$               | $10^{-3,7}$       | $10^{-3,7}$       |
| $10^{-7}$               | $10^{-4,0}$       | $10^{-3,9}$       |
| $10^{-8}$               | $10^{-4,0}$       | $10^{-4,0}$       |

Zur Berechnung von  $\text{E}_2\text{X}_3^{---}/\text{E}^{+++}$  nach obiger Formel werden die den vorgegebenen Werten entsprechenden aktuellen Aciditäten verwendet. Die Konstante  $K^*_{\text{E}_2\text{X}_3}$ , die auch als Komplexaciditätskonstante bezeichnet wird, errechnet sich aus dem Quotienten  $K_{\text{E}_2\text{X}_3} / (K_{\text{HX}})^3$ , also aus dem Verhältnis: Stabilitätskonstante zu Aciditätskonstante der komplexbildenden Säure. Letzteren Wert berechnete G. Schwarzenbach 57) zu:

$$K = \frac{(\text{HX}^{--})}{(\text{X}^{---})(\text{H}^+)} = 10^{9,73}$$

Die einzusetzenden Stabilitätskonstanten der Erdenkomplexe wurden von W. Noddack und G. Oertel 61) durch polarometrische Messungen an Bildungsgleichgewichten ermittelt und besitzen die folgenden Größen:

Tabelle 44

| Erde | $\log K_{E_2X_3}$ |
|------|-------------------|
| Dy   | 37,43             |
| Ho   | 37,68             |
| Er   | 37,96             |
| Tm   | 38,28             |
| Yb   | 38,56             |
| Lu   | 38,81             |

Die Konzentration an  $(HX^{--})$  wurde für sämtliche Gleichgewichte als 0,04 molar angenommen. In Tabelle 45 sind die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen  $p_H$ -Werten für die einzelnen Erden zusammengestellt.

Tabelle 45

| Versuchs-<br>$p_H$ -Wert | $\log (E_2X_3^{---})/(E^{+++})^2$ |       |       |       |       |       |
|--------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          | Lu                                | Yb    | Tm    | Er    | Ho    | Dy    |
| 3,0                      | 12,03                             | 11,78 | 11,50 | 11,17 | 10,89 | 10,64 |
| 4,0                      | 14,13                             | 13,88 | 13,60 | 13,27 | 12,99 | 12,74 |
| 5,0                      | 15,63                             | 15,38 | 15,10 | 14,77 | 14,49 | 14,24 |
| 6,0                      | 16,53                             | 16,28 | 16,00 | 15,68 | 15,40 | 15,15 |
| 7,0                      | 17,13                             | 16,88 | 16,60 | 16,28 | 16,00 | 15,75 |
| 8,0                      | 17,43                             | 17,18 | 16,90 | 16,57 | 16,29 | 16,04 |

Abbildung 22 soll die Abhängigkeit des  $\log (E_2X_3^{---})/(E^{+++})^2$  vom  $p_H$  graphisch aufzeigen und zur Veranschaulichung des Einflusses der Acidität auf die Bildungstendenz der Seltenerdenkomplexe beitragen.

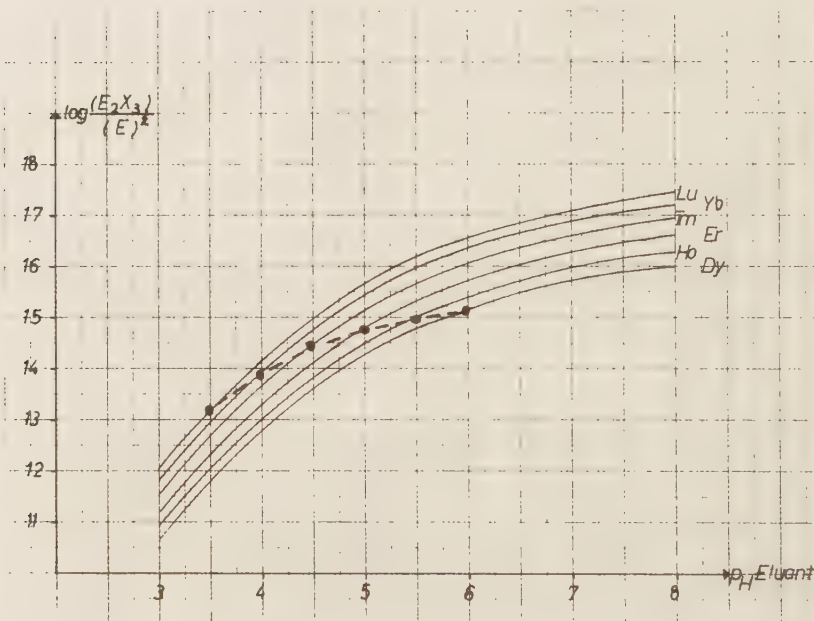
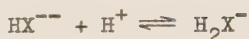


Abb. 22) Darstellung der Abhängigkeit des Log.  $(E_2X_3^{---})/(E^{+++})^2$  vom  $p_H$  des Eluanten

Wie oben bereits erwähnt, gelten diese durch Berechnung ermittelten Gleichgewichtswerte nur mit Vorbehalt und können demnach lediglich zur Abschätzung der tatsächlichen Verhältnisse dienen. Eine quantitative Behandlung solcher Gleichgewichte ist

nur durch Voraussetzungen möglich, die, wie folgende Überlegungen zeigen, in keiner Weise dem wahren Sachverhalt entsprechen. Obwohl der  $p_H$ -Erniedrigung während des Elutionsprozesses durch Ermittlung und Verwendung von aktuellen (H)-Konzentrationen Rechnung getragen wurde, sei hier noch hinzugefügt, dass sich die tatsächliche Acidität offensichtlich während des Durchlaufes der Elutionslösung durch die Kolonne dauernd ändert. Durch den ersten Komplexbildungsvorgang am Kopf der Säule tritt bereits eine differenzielle Erhöhung der Acidität gegenüber der aufgegebenen ein und bedingt das Weiterreagieren einer nun saureren Komplexlösung. Demnach nimmt die Acidität in der Säule mit zunehmender Entfernung vom oberen Erdenrand zu, indem zunächst die leichteren Erden, aber noch relativ unvollständig, komplexiert werden, und sich der Austausch  $E_1$  gegen  $E_2$  anschliesst, welcher auf Grund der grösseren Komplexstabilität der  $E_2$  schon quantitativer abläuft als der Primärvorgang. Durch diese erhöhte Komplexbildung wird die Konzentration an  $(H^+)$  grösser. Bei der Bildung zweier verschiedener Erdenkomplexe tritt also eine differenzielle  $p_H$ -änderung auf, die sich bei Ablauf der Austauschvorgänge in zunehmendem Masse vergrössert, so dass eigentlich die Acidität im Eluat nur für den letzten Komplexbildungsvorgang bestimmend ist. Eine weit grössere Unbestimmbarkeit gilt jedoch für die  $(HX^{---})$  - Konzentration, die in der Berechnungsgleichung für die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom  $p_H$ -Wert ein unbestimmtes Glied ist, in unseren Rechnungen aber als konstant eingesetzt wurde. Bekannt ist zwar ihre Totalkonzentration als Anfangskonzentration, man kann aber keine genauen Angaben über ihre nach Ablauf der Komplexbildung vorhandene Konzentration machen, solange man nur das Verhältnis  $E_2X_3^{---}/(E)^2$ , nicht aber die tatsächliche Konzentration an  $E_2X_3^{---}$  kennt.

Weiterhin besteht nach:



eine direkte Abhängigkeit zwischen den komplexchemisch wirkenden  $(\text{HX})^{--}$ -Ionen und der Konzentration an Wasserstoffionen. Ebenso wie für die  $(\text{H})^+$ -Konzentration existiert auch eine dauernde Veränderung der  $(\text{HX})^{--}$ -Konzentration beim Komplexbildungsvorgang an der Säule. Durch vermehrte Komplexbildung wird die Menge an  $(\text{HX})^{--}$ -Ionen ständig kleiner, was jedoch grösstenteils durch Nachfliessen neuen Komplexons ausgeglichen wird. Ebenso ist zu erwarten, dass durch die dauernde Abnahme des  $p_{\text{H}}$  auf der Säule auf Grund des Säuregleichgewichtes noch eine weitere Erniedrigung an  $(\text{HX})^{--}$  eintritt. Diese Betrachtungen gelten aber hauptsächlich für den Elutionsprozess bei konstanter Acidität des Eluanten. Trotz der in die Rechnung gesetzten Ungenauigkeit kann man aus den Verteilungskoeffizienten und Kurven für die Abhängigkeit der  $(\text{E}_2\text{X}_3)^{---}$  vom  $p_{\text{H}}$  einige interessante Tatsachen ablesen.

Die in Abbildung 22 durch verstärkte Punkte angedeuteten Werte entsprechen den bei unseren praktischen Versuchen vorhandenen Verhältnissen, die sie verbindende Kurve würde die Komplexbildungstendenz bei verschiedener Acidität angeben. Der Einfluss der verschiedenen starken Affinität der einzelnen Ionen zum Austausch blieb bisher unberücksichtigt. Er ist weitgehendst vom  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung unabhängig, begründet jedoch eine Veränderung der errechneten Werte, da eine verschieden grosse Affinität auch die Tendenz zur Bildung von Komplexen in verschieden starkem Masse beeinflusst. Auf die Kurven in Abbildung 22 übertragen, folgt daraus eine Verschiebung derselben zu tieferen Ordinatenwerten hin. Man kann auch sagen, dass jeder Gleichgewichtswert um den Grad des Affinitätseinflusses vermindert werden

müsste, um den tatsächlichen Verhältnissen nahezukommen. Dies hat zur Folge, dass mit abnehmender Ordnungszahl die Differenz zwischen "unbeeinflusstem"- und "beeinflusstem" Wert immer grösser wird. Hierdurch nehmen die Abstände zwischen den einzelnen Kurven zu, und die "Elutionskurve" verliert an Neigung (gestrichelte Kurve). Betrachtet man die Differenzen der Ordinatenwerte zwischen den einzelnen Verteilungswerten in obiger Kurve (verstärkte Punkte), so bedeutet die Verflachung des Kurvenzuges eine Neuordnung dieser Verteilungswerte in der Richtung, dass ihre ursprünglichen Differenzen geringer geworden sind. Bei Anwendung der Stufeneluiermethode, das heisst bei Vorgabe spezifischer Bedingungen, kann man demnach für die verschiedenen Komplexe annähernd gleiche Bildungstendenzen erwarten, die mit den jeweiligen Erden eingegangenen Komplexverbände besitzen bei ihrer Bildung gleich Stabilitäten.

6.) Diskussion der Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Abhängigkeit des Trenneffektes von der Acidität des Elutionsmittels.

a) Zu den Untersuchungen an Zwei- bzw. Dreistoffsystemen: )

Durch Untersuchung des Einflusses der Acidität des Elutionsmittels auf den Trenneffekt, sollte es Ziel der Versuche sein, die maximalen Anreicherungsbedingungen für einzelne Erden und in Übertragung auf Gemische, die günstigsten Trennverhältnisse zu ermitteln. Bei den hier durchgeführten Versuchen handelt es sich um Trennvorgänge an Zwei- bzw. Dreistoffsystemen, deren Komponenten jeweils in der Reihe der SE eine Nachbarstellung einnehmen. Diese Auswahl wurde absichtlich getroffen, da die Trennmöglichkeit bei benachbarten Elementen besonders gering ist, die hier experimentell gefundenen Werte

aber späterhin auf Gemische übertragen werden sollen, bei denen es darauf ankommt, benachbarte SE mit grösstmöglichstem Erfolg voneinander abzutrennen. Die drei Gemische umfassen anteilsweise das gesamte Yttererdegebiet und wurden alle unter gleichen Bedingungen, jedoch je Trennung bei verschiedenem Versuchs- $p_H$ -Wert, getrennt. Dabei galt es festzustellen, bei welchem  $p_H$ -Wert eine grösstmögliche Auftrennung bewirkt wird. Die zu diesen Versuchen gemachten Angaben über die prozentualen Zusammensetzungen der einzelnen Fraktionen in Kap. V, reichen zur Bestimmung solcher spezifischen Trenndaten nicht aus. Ein absoluter Maßstab stellt die Trennzahl T dar, bei deren Ermittlung der verschieden grossen Fraktionenzahl in den einzelnen Trennreihen Rechnung getragen wird. Sie ist definiert durch:

$$T = \text{Erde} \frac{\sum \beta > 1 \rightarrow \beta = 1 \quad \beta \text{ Erde}^m \text{ Erde}}{M_{\text{Erde}}}$$

Hierin stellt der Anreicherungsfaktor ein Mass für die Anreicherung einer bestimmten Erde dar, indem er das Verhältnis der Molprocente im angereicherten Zustand zu dem im Ausgangszustand angibt.

$$\beta_{\text{Erde}} = \frac{\text{Mol\% Erde, Anreicherung}}{\text{Mol\% Erde, Ausgang}}$$

Ist  $\beta > 1$ , so ist die Anreicherung positiv. Man multipliziert also die in den einzelnen Fraktionen eluierten g-Mengen der betreffenden Erde mit den entsprechenden  $\beta$ -Werten und dividiert die Summe dieser Produkte durch die Gesamtmenge der im Gemisch enthaltenen speziellen Erde. Jedoch erstreckt sich

die Summierung nur über die Fraktionen, in denen  $\beta > 1$  bzw.  $\beta = 1$  ist.

Die für die Trennreihen A, B und C ermittelten Trennzahlen sind in Tabelle 46 zusammengestellt.

Tabelle 46

| Versuchs-<br>Reihe | Erde | Elutions- $p_H$ -Wert |       |              |              |              |
|--------------------|------|-----------------------|-------|--------------|--------------|--------------|
|                    |      | 8                     | 7     | 6            | 5            | 4            |
| A                  | Lu   | 0,990                 | 0,998 | 0,984        | 1,045        | <u>1,230</u> |
|                    | Yb   | 0,583                 | 0,608 | 0,605        | 0,620        | <u>0,725</u> |
| B                  | Yb   | 0,965                 | 0,950 | 1,005        | 0,990        | <u>1,050</u> |
|                    | Tm   | 1,525                 | 1,485 | 1,550        | 1,600        | <u>1,920</u> |
|                    | Er   | 12,33                 | 12,61 | 11,00        | <u>14,40</u> | 12,90        |
| C                  | Er   | 1,172                 | 1,160 | 1,187        | <u>1,222</u> | 1,205        |
|                    | Ho   | 0,780                 | 0,685 | <u>1,740</u> | 0,774        | 1,025        |
|                    | Dy   | 1,570                 | 1,680 | <u>2,080</u> | 1,960        | 1,930        |

Die durch Umrandung hervorgehobenen Trennzahlen stellen Maximalwerte dar und gelten als Maßstab für ideale Anreicherung bzw. Abtrennbarkeit. Ihre Abhängigkeit vom Versuchs- $p_H$ -Wert ermöglicht es, eine Reihe von  $p_H$ -Werten aufzustellen, bei deren Anwendung die günstigsten Trennverhältnisse resultieren.

Tabelle 47

| Erde            | Lu  | Yb  | Tm  | Er  | Ho  | Dy  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Vers.-<br>$p_H$ | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 6,0 |

Obwohl bei diesen Versuchen die Bedingungen hinsichtlich der Wahl des  $p_H$ -Wertes sehr grob waren, kann durch die hier gewonnenen Ergebnisse die theoretisch zu erwartende Abhängigkeit zwischen Trenneffekt und Acidität nachgewiesen werden. Die Resultate zeigen, dass bei Anwendung eines Elutionsmittels bestimmter Acidität die Anreicherung einer bestimmten Erde gewährleistet ist, wobei durch Verschiebung des  $p_H$ -Wertes dieser Effekt für jede Erde zu erreichen ist. Je kleiner die Ordnungszahl, umso höher der  $p_H$  des Eluanten, was in Übereinstimmung mit der abnehmenden Komplexstabilität der Yttererdenkomplexe steht. Bei Betrachtung der Trennversuche am Gemisch Lu-Yb ist das Auftreten maximaler Anreicherungen bei relativ kleinem  $p_H$ -Wert verständlich, da es sich in jedem Falle um die Bildung sehr stabiler Komplexe handelt. Die Abtrennung des Lu vom Yb ist aber nur möglich, wenn eine gleichzeitige Komplexierung des Yb weitgehendst vermieden wird. Arbeitet man hier mit einer Komplexonlösung mit geringer Acidität, die Konzentration der komplexchemisch wirksamen  $HX^{--}$  - Ionen ist dann genügend gross, um das fast gleichzeitige Entstehen beider Komplexe zu bewirken, so kommt es zur Überlappung, indem sich die entstehenden Yb-Komplexe direkt an die ablaufenden Lu-Komplexe anschliessen und im Eluat mit diesen zusammen erscheinen. Dieses Überschneiden bei hohem  $p_H$  ist auch darin begründet, dass entsprechend der Anordnung der Erden am Harz primär die Komplexierung des Yb stattfindet, und sich so der Austausch Yb gegen Lu wegen der garantierten hohen Stabilität des Yb-Komplexes nur in geringem Maße abspielen kann. Je grösser die Ordnungszahl der im Gemisch vorhandenen schwereren Erde ist, umso tiefer muss der Versuchs-  $p_H$  - Wert gewählt werden, damit eine Verzögerung in der Komplexierung der leichteren Erde eintritt. Da wegen des geringeren Durchsatzes nicht saurer gearbeitet wurde, liegt der für die Trennung dieser beiden Erden günstigste  $p_H$ -Wert bei 4,0.

Entsprechende Trenn- $p_H$ -Werte für die Erden Tm, Er, Ho, Dy, konnten durch Untersuchungen an den Gemischen B und C ermittelt werden. Würde man z.B. das aus den Komponenten Er, Ho, Dy bestehende Gemisch bei  $p_H = 4,0$  trennen, so erfolgte eine an sich gewünschte Streckung des gesamten Gebietes. Da aber die Stabilitäten dieser Erdenkomplexe gegenüber denen von Lu und Yb geringer sind, kann durch Anwendung eines höheren  $p_H$ -Wertes der analoge Effekt erreicht werden, der bei den schwereren Erden bei kleinem  $p_H$  zu erzielen ist. Es muss stets berücksichtigt werden, daß für den hier gewählten Maßstab die Trennzahl T gilt, in welcher die eluierte g-Menge der betreffenden Erde berücksichtigt ist. Bei kleinem  $p_H$  lässt sich zwar eine gute Trennbarkeit erzielen, jedoch ist eine solche Arbeitsweise, besonders bei der Trennung grosser Mengen, wegen der geringen Durchsätze zeitraubend und mit grösserem Arbeitsaufwand verbunden.

Bei einer Acidität entsprechend  $p_H = 5$  wird aus einem Gemisch Er, Ho, Dy die schwerste Erde sofort in genügendem Maße komplexiert, das Überlappen dieser durch die nächste Komponente ist gering, da man eigentlich noch nicht in deren Stabilitätsbereich arbeitet.

Durch diese Versuche konnte also gezeigt werden, daß für jede Erde ein Aciditätsbereich existiert, in dem ihre relative Anreicherung und Abtrennung von der Nachbarerde ein Maximum erreicht.

b.) Zu den Trennversuchen am Yttererdengemisch bestehend aus 6 Elementen.

Die hier beschriebenen Trennreihen wurden sämtlich mit dem gleichen Erdengemisch durchgeführt, wobei sich die einzelnen Versuche lediglich durch die Verschiedenartigkeit in der Vorgabe der Komplexonacidität unterschieden. Sie dienten zur Erhärtung der Ergebnisse vorangegangener Versuche und sollten

die Verhältnisse bei Vorhandensein eines aus mehreren Komponenten bestehenden Gemisches klären. Auch hier war es das Ziel, den günstigsten Versuchs- $p_H$  für die Anreicherung bzw. Abtrennung einer bestimmten Erde zu suchen, und damit die Voraussetzung für eine Elution bei veränderlichem  $p_H$ -Wert des Komplexbildners zu schaffen. In Tabelle 48 sind die Trennzahlen der einzelnen Erden in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert des Eluanten zusammengestellt. Sie wurden in gleicher Weise wie die Werte zu den Versuchsreihen, A, B und C ermittelt.

Tabelle 48

| Vers.<br>$p_H$ | Lu          | Yb          | Tm          | Er          | Ho          | Dy          |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 3,5            | <u>5,49</u> | <u>2,52</u> | <u>4,11</u> | <u>2,67</u> | <u>3,19</u> | <u>3,84</u> |
| 4,0            | 4,37        | <u>2,43</u> | 2,86        | 2,25        | 2,13        | 3,68        |
| 4,5            | 4,35        | 2,37        | <u>3,82</u> | 2,31        | 2,57        | 3,48        |
| 5,0            | 4,93        | 2,29        | 2,68        | <u>2,43</u> | 2,22        | 3,37        |
| 5,5            | 4,90        | 2,27        | 2,94        | 2,34        | <u>2,71</u> | <u>3,72</u> |
| 6,0            | 4,13        | 2,28        | 2,56        | 2,17        | 2,16        | 3,42        |

Wie hieraus zu ersehen ist, konnten die Höchstwerte der Trennzahlen, die ja den günstigsten Trenn- $p_H$ -Wert anzeigen, aus den Ergebnissen des Versuches  $D_1$  ( $p_H = 3,5$ ) errechnet werden. Dies würde bedeuten, daß die Trennung des vorliegenden SE-Gemisches bei möglichst kleinem Versuchs- $p_H$  am besten ist. Jedoch zeigt eine Gegenüberstellung der Anzahl der erdenhaltigen Fraktionen bei den einzelnen Versuchen, daß die Trennung bei  $p_H = 3,5$  eine sehr große Menge an Elutionsmittel erfordert, und diese Trennung also langwierig und unwirtschaftlich ist.

Die guten Ergebnisse bei  $p_H = 3,5$  sind die Folge einer Streckung des Erdenbandes, indem die bei dieser Acidität relativ instabileren Komplexe hinsichtlich ihrer Bildung einer Verzögerung unterliegen, und so die Möglichkeit eines Überlappens ausgeschlossen ist. Da weiterhin die eluierte g-Menge pro Fraktion sehr klein ist, folgt ein hoher prozentualer Anteil der gerade eluierten Erde im Eluat.

Wie nun ein Vergleich der Trennzahlen in Tabelle 48 zeigt, tritt in jeder vertikalen Reihe ein Maximalwert auf, der sich von Erde zu Erde nach höherem  $p_H$  - Wert hin verschiebt. Das Auftreten solcher, in Tabelle 48 umrandeten Höchstwerte lässt den Schluss zu, dass auch hier für jede Komponente ein Versuchs- $p_H$ -Wert existiert, bei dem ihre Abtrennung von den anderen Bestandteilen mit gutem Erfolg erreicht werden kann. Setzt man diese Werte mit den Daten aus der Trennung bei  $p_H = 3,5$  ins Verhältnis, und berücksichtigt man die zur Elution notwendige Komplexonmenge, so erscheint kein allzu grosser Unterschied zwischen den hier zu erwartenden Effekten.

Im Hinblick auf den Kompromiss zwischen Wirtschaftlichkeit und Trennerfolg, erwiese sich sogar bei einer Grosstrennung das Trennverfahren bei sehr kleinem  $p_H$ -Wert als nachteilig.

In jedem beliebig gewählten Aciditätsbereich lässt sich für eine bestimmte Erde ein solcher Höchstwert errechnen, wobei die Stellung dieser Erde im Erdenband den Standort angibt, wo sich die beiden Einflüsse der Streckung und Zusammendrängung des Bandes ausgleichen. Bei einem  $p_H = 4,5$  ist dies z.B. für Tm der Fall. Für die schwereren Elemente Lu und Yb resultiert bei diesem  $p_H$  eine schlechtere Trennung, da entsprechend den Komplexstabilitätsverhältnissen in bezug auf den  $p_H$ -Wert, bei diesen Erden die Überlappung auftritt. Hingegen vergrössert sich die Bildung der Er-, Ho- und Dy-Komplexe.

Allgemein kann man, bezogen auf Tabelle 48, folgende Aussage machen:

In den horizontalen Reihen erfolgt links vom Höchstwert eine Streckung und rechts vom Höchstwert eine Zusammen-  
drängung des Erdenbandes. Eine in praktischer Hinsicht  
erfolgreiche Trennung lässt sich aber nur dann erreichen,  
wenn man einerseits das Überlappen so weit wie möglich  
ausschliesst, andererseits aber durch  $p_H$ -Wahl die Voraus-  
setzung für die unverzügerte Bildung der Komplexe schafft.  
Diese Möglichkeit, dies zu verwirklichen, ist dadurch gege-  
ben, dass man, durch Veränderung des  $p_H$ -Wertes während  
der Trennung, die Komplexierung der einzelnen Erden so  
steuert, dass nur jeweils die sich am Säulenende befinden-  
de Erde unter ihren günstigsten Elutionsverhältnissen kom-  
plexiert wird, die jeweils leichteren Erden aber zunächst  
in ihrer Komplexbildung weitgehendst zurückgehalten werden.  
Die Versuchsanordnung für einen solchen Trennverlauf lässt  
sich aufstellen, wenn folgende Bedingungen bekannt sind:

- 1.) Die Zusammensetzung des zu trennenden Gemisches,
- 2.) Die spezifischen Trenn- $p_H$ -Werte der Seltenen Erden,
- 3.) Die durchschnittliche Elutionsrate pro Liter  
bei bestimmtem  $p_H$ -Wert.

In Tabelle 49 sind die den maximalen Trennzahlen entsprechen-  
den  $p_H$ -Werte für jede Erde angeführt. Diese Ergebnisse stim-  
men gut mit den Werten aus Tabelle 47 überein.

Tabelle 49

| Erde            | Lu  | Yb  | Tm  | Er  | Ho  | Dy  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Vers.-<br>$p_H$ | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,5 | 5,5 |

Aus den bisher durchgeführten Trennreihen konnten durch Mittelwertsbildung die Grössen der durchschnittlichen Elutionsraten pro Liter bei verschiedenen  $p_H$ -Werten ermittelt werden. Diese sind in Tabelle 50 zusammengestellt.

Tabelle 50

| $p_H$ -Wert              | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,5 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\xi_{E_2O_3}/$<br>Liter | 3,8 | 5,6 | 6,5 | 6,6 | 6,8 |

Bei Kenntnis der prozentualen Zusammensetzung des Ausgangsgemisches lassen sich die Mengenanteile der verschiedenen Erden errechnen, und unter Einbeziehung der Daten in Tabelle 50 kann das etwaige Elutionsvolumen pro Erde bei bestimmtem  $p_H$ -Wert vorausgesagt werden. Man erhält so ein Trennschema, bei dessen praktischer Anwendung bei der Trennung von Seltenen Erden die oben geschilderten Vorteile resultieren.

c.) Diskussion der Ergebnisse der Trennungen  
bei Veränderung des  $p_H$ -Wertes während der  
Elution.

---

Die Elutionsweise bei den Versuchen  $E_1$  und  $E_2$  unter Veränderung der Komplexonacidität ist in den Trennschemata (s.Kap.IV) wiedergegeben. Die aus diesen Versuchen ermittelten Trennzahlen sind in Tabelle 51 enthalten. In der mit  $D_{max}$  gekennzeichneten Spalte werden zum Vergleich die bei den D-Versuchen ermittelten Höchstwerte angeführt.

Tabelle 51

|                  | Lu   | Yb   | Tm   | Er   | Ho   | Dy   |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| D <sub>max</sub> | 5,49 | 2,43 | 3,82 | 2,43 | 2,71 | 3,72 |
| E <sub>1</sub>   | 5,14 | 2,33 | 4,37 | 2,60 | 3,35 | 3,67 |
| E <sub>2</sub>   | 7,85 | 2,58 | 7,06 | 2,87 | 4,00 | 3,95 |

Aus dieser Zusammenstellung lässt sich erkennen, dass, mit Ausnahme der Werte für Lu und Yb, die bei Versuch E<sub>1</sub> ermittelten Trennzahlen höher liegen als die aus den D-Versuchen hervorgegangenen spezifischen Höchstwerte. Abgesehen von der stufenweisen Änderung des p<sub>H</sub>-Wertes im Elutionsmittel, kann der Versuch E<sub>1</sub> verfahrenstechnisch den D-Versuchen gleichgesetzt werden. Ebenso schliesst die etwaige Übereinstimmung der aufgegebenen Gesamtmenge an SE die Annahme aus, dass sich die Trenneffekte auf Grund verschiedener Beladungsmengen unterscheiden. Die Differenzen der entsprechenden Trennzahlen drücken demnach den Vorteil dieses Stufenelutionsverfahrens aus. Der etwas zu kleine Wert für Lu ist wahrscheinlich die Folge eines zu raschen Umschaltens auf die nächsthöhere p<sub>H</sub>-Stufe, wobei vor völliger Entfernung der Lu-Hauptmenge bereits das Yb zum Durchbruch gelangt, und ein Überlappen auftritt. Hierdurch ist aber gleichzeitig eine prozentuale Verminderung für Yb bedingt, was sich im Trennwert dieser Erde anzeigt. Für den entschieden höheren Tm-Wert bei E<sub>1</sub>, verglichen mit D<sub>max</sub>, kann die folgende Erklärung gelten. Im statischen Versuch (Versuch D<sub>3</sub>) trat offensichtlich bei p<sub>H</sub> = 4,5 bereits eine weitgehende Komplexierung des Tm auf, obwohl das Lu und Yb noch in ihren Komplexen in der Säule vorlagen. Das in diesem Aciditätsbereich in stabilen Komplexen vorhandene Tm überlagerte sich mit den komplexierten schwereren Erden Lu und Yb.

Hingegen konnte bei stufenweiser Veränderung des  $p_H$ -Wertes die Bildung der Tm-Komplexe weitgehend zurückgedrängt werden, bis die Hauptmenge an Lu und Yb eluiert waren. Die analoge Erklärung gilt für die effektvolle Abtrennung der Erden Er, Ho und Dy. Im gesamten Vorgang ist also immer nur das Überlappen der leichteren über die schwerere Erde die Ursache für eine schlechte Abtrennbarkeit. Dieses kann vermieden werden, indem man die in der Säule gerade an unterster Stelle platzierte Erde bei einem  $p_H$  komplexiert, der für die Komplexbildung der nächstfolgenden Erde eine Verzögerung bewirkt. Wie aus Tabelle 51 hervorgeht, liegen die  $E_2$ -Werte weit höher als die entsprechenden Werte bei Versuchsanordnung  $E_1$ . Dies ist auf den Einfluss einer vorhandenen zweiten Cu-Folgesäule zurückzuführen, was im Einklang mit den Versuchsergebnissen bei Ermittlung der Abhängigkeit des Trenneffektes von der Säulenlänge steht.

Die Tabellen über die prozentualen Zusammensetzungen der Fraktionen, sowie die Elutionsdiagramme der Versuche  $E_1$  und  $E_2$  zeigen deutlich den Vorteil, den die hier durchgeführte Stufeneluiermethode gegenüber Versuchen bei unverändertem Elutions- $p_H$ -Wert besitzt. Die Zahl der mehrkomponentigen Mischfraktionen ist geringer, und eine fast quantitative Abtrennung eines beliebigen Elementes von seinem übernächsten Nachbarn ist durch diese einstufige Trennung möglich.



## VII. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit sollten die Beziehungen zwischen den Versuchsbedingungen und dem Trenneffekt bei der Trennung von Seltenen Erden an Ionenaustauschern untersucht werden.

Durch Auswertung geeigneter Versuchsreihen war die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Dimension und der Beladungsart der Austauschersäulen, sowie von der Acidität des Komplexbildners zu ermitteln. Zusammenfassend können folgende Aussagen gemacht werden:

- 1.) Es konnte eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Trenneffekt und der Säulenlänge gefunden werden, indem der maximale Anreicherungs-effekt in Beziehung zur Minimallänge der Austauschersäulen gebracht wurde. Unter den vorgegebenen Bedingungen eignet sich für die Trennung von Yttererden, auch in größerem Maßstab, vorteilhaft die Säulen-anordnung: Erdensäule-zwei Folgesäulen.
- 2.) Die große Überlegenheit bei der Verwendung von Folgesäulen im Cu-Stadium gegenüber solchen im Na-Beladungszustand wurde experimentell nachgewiesen. Es ergab sich, dass bei gleicher Säulenlänge die Verwendung von Cu-Säulen hinsichtlich der erzielbaren Trennwirkung weitaus vorteilhafter ist.
- 3.) Die Untersuchungen von Trennvorgängen an Zwei- bzw. Dreistoffgemischen bei verschiedener Lösungsacidität führten zur Ermittlung spezifischer Trenn- $p_H$ -Werte für die einzelnen Yttererden.
- 4.) Durch Verfeinerung der vorgegebenen Versuchsbedingungen und Erforschung der Trennverhältnisse an einem Yttererdengemisch, bestehend aus sechs Ele-

menten, konnte eine verbesserte Reihe von  $p_H$ -Werten aufgestellt werden. Die darin aufgeführten Werte gelten jeweils für die maximale Anreicherung bzw. Abtrennbarkeit der einzelnen Yttererden und stellen, in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen, ein Mass für die unterschiedliche Beeinflussung der SE-Ionen durch den Komplexbildner dar.

Ihre Kenntnis gibt Aufschluss über die Konzentrationsverteilung in den Austauschersonen und ermöglicht es, durch geeignete Wahl des  $p_H$ -Wertes Überlappungserscheinungen auszuschliessen und den Elutionsverlauf in Hinblick auf einen maximalen Trenneffekt zu steuern.

- 5.) Bei Einführung grober Vereinfachungen gelang es, die  $p_H$ -Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $E_2X_3/E$  mathematisch zu erfassen und in Form einer graphischen Darstellung zu veranschaulichen, wobei auch die durch den Affinitätseinfluss bedingten Korrekturen diskutiert wurden.
- 6.) Die aus den Voruntersuchungen erzielten Ergebnisse hinsichtlich der  $p_H$ -Abhängigkeit des Elutionsprozesses ermöglichten es, eine Stufeneluiermethode zur Trennung der Yttererden in grossen Mengen zu entwickeln. Hierzu wurde ein Trennschema aufgestellt, welches, bei Anpassung an das vorliegende Gemisch, die Eluierweise in bezug auf den Versuchs- $p_H$ -Wert angibt. Unter Befolgung dieser Trennvorschrift sind bei der praktischen Anwendung des Ionenaustauschvorganges maximale Trennwirkungen zu erwarten. Diese Stufeneluiermethode bewirkt bei geringem Arbeits- und Zeitaufwand solche Trenneffekte, wie sie sonst nur bei mehrstufigen Trennverfahren zu erreichen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1959 bis März 1961 im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg durchgeführt.

Für die stetige Beratung sowie für die Bereitstellung aller zur Durchführung der vorliegenden Arbeit notwendigen Geräte und Chemikalien spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Noddack, meinen tiefsten Dank aus.



VIII. Literaturverzeichnis.

- 1.) W. P r a n d t l und L ö s c h  
Z. anorg. allg. Chem. 122 S. 159-166
- 2.) W. P r a n d t l und H u t t n e r  
Z. anorg. allg. Chem. 136 S. 176-180, 289-294
- 3.) F. T r o m b e  
Bull. Soc. Chim. France 10 S. 127-128
- 4.) S. S u g d e n und S. R. T a i l b y  
J. chem. Soc. (London) 1949, S. 136-137
- 5.) W. P r a n d t l  
Z. anorg. allg. Chem. 258 S. 65-68
- 6.) L. M. D o n n i s und F. A. v. d e r M e u l e n  
J. Amer. Chem. Soc. 37 S. 1963 (1915)
- 7.) L. M. D o n n i s und A. B. R a y  
J. Amer. Chem. Soc. 40 S. 174 (1917)
- 8.) L. F. Y n t e m a  
J. Amer. Chem. Soc. 52 S. 2782 (1930)
- 9.) B. S. H o p k i n s  
Trans. elektrochem. Soc. 66 S. 66 (1934)
- 10.) K. J. M a r s h  
J. Chem. Soc. (London) S. 1972 (1934)
- 11.) W. K a p f e n b e r g e r  
Z. analyt. Chem. 105 S. 199 (1936)
- 12.) P. W. S e l w o o d  
J. Amer. Chem. Soc. 57 S. 1145 (1935)
- 13.) R. W. B a l k und Y n t e m a  
J. Amer. Chem. Soc. 52 S. 4264 (1930)
- 14.) D. W. P e a r c e  
Trans. elektrochem. Soc. 69 (1936)
- 15.) A. B r u k l  
Z. f. angew. Chem. 50 S. 25 (1937)
- 16.) K. J. M a r s h  
J. Chem. Soc. (London) S. 1367 (1937)
- 17.) A. B r u k l  
Angew. Chem. 52 S. 151 (1939)

- 18.) K. J. M a r s h  
J. Chem. Soc. (London) S. 8 (1942),  
S. 523 (1942),  
S. 531 (1943);
- 19.) W. N o d d a c k und E. W i c h t  
Z. Elektrochem. Ber. d. Bunsenges. f. physik. Chemie 56  
S. 893 (1952)
- 20.) I. N o d d a c k und E. W i c h t  
Z. f. Chem. Technik 7 S. 3 (1955)
- 21.) W. N o d d a c k und H. P o l t m a n n  
Diplomarbeit (1955)
- 22.) G. R u s s e l und D. W. P e a r c e  
J. Amer. Chem. Soc. 63 S. 559 (1953)
- 23.) E. L a n g e und K. N a g e l  
Z. f. Elektrochemie 42 S. 210 (1936)
- 24.) E. R. T o m p k i n s und D. H. H a r r i s  
J. Amer. Soc. 69 S. 2792 (1947)
- 25.) E. R. T o m p k i n s, J. X. K h y m und E. W. C o h n  
J. Amer. Chem. Soc. 69 S. 2769 (1947)
- 26.) S. R. M a y e r und E. R. T o m p k i n s  
J. Amer. Chem. Soc. 69 S. 2866 (1947)
- 27.) F. H. S p e d d i n g, A. F. V o i g t, E. M. G l a d r o w  
und N. R. S l i g h t  
J. Amer. Chem. Soc. 69 S. 2777 (1947)
- 28.) F. H. S p e d d i n g, A. F. V o i g t, E. M. G l a d r o w,  
J. E. P o w e l l, J. M. W r i g h t, T. A. B u t l e r  
und P. P i g a r d  
J. Amer. Chem. Soc. 69 S. 2786 (1947)
- 29.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, T. A. B u t l e r,  
E. M. G l a d r o w, J. E. P o w e l l, M. C o b u s h,  
P. E. P o r t e r und J. M. W r i g h t  
J. Amer. Chem. Soc. 69 S. 2812 (1947)
- 30.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, T. A. B u t l e r,  
B. A y e r s, J. P o w e l l, A. D. T r e v e b a u g h,  
R. T h o m p s o n  
J. Amer. Chem. Soc. 70 S. 1671 (1948)
- 31.) T. A. B u t l e r und J. E. P o w e l l  
J. Amer. Chem. Soc. 72 S. 2349 (1950)
- 32.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r und T. A. B u t -  
l e r  
J. Amer. Chem. Soc. 72 S. 2354 (1954)

- 33.) F. H. S p e d d i n g  
Disc. Faraday Soc. 1949 S. 215
- 34.) E. R. T o m p k i n s  
Disc. Faraday Soc. 1949 S. 232
- 35.) E. R. T o m p k i n s  
J. of Chem. Educ. 1949 S. 95
- 36.) E. R. T o m p k i n s  
J. of Chem. Educ. 1949 S. 32
- 37.) F. H. S p e d d i n g, E. F. F u l m e r, J. E. P o w e l l,  
T. A. B u t l e r und I. S. Y a f f e  
J. Amer. Chem. Soc. 73 S. 4840 (1951)
- 38.) E. H. K e t e l l e und G. E. B o y d  
J. Amer. Chem. Soc. 73 S. 1862 (1951)
- 39.) F. H. S p e d d i n g  
J. Amer. Chem. Soc. 74 S. 856 (1952)
- 40.) F. H. S p e d d i n g  
J. Amer. Chem. Soc. 76 S. 2545 (1954)
- 41.) F. H. S p e d d i n g und J. E. P o w e l l  
J. Amer. Chem. Soc. 76 S. 2550 (1954)
- 42.) F. T. F i t s c h und S. R u s s e l  
Can. J. Chem. 29 S. 363 (1950)
- 43.) F. T. F i t s c h und S. R u s s e l  
Analyt. Chem. 23 S. 1469 (1951)
- 44.) L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r  
Angew. Chem. 66 S. 586 (1954)
- 45.) L. H a r t i n g e r  
Dissertation (Freiburg) 1955
- 46.) F. T r o m b e und J. L o r i e r s  
C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 263 S. 1567 (1953)
- 47.) F. T r o m b e und J. L o r i e r s  
C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 263 S. 1670 (1953)
- 48.) J. L o r i e r s und D. C a r m i n a t i  
Comptes rendus 237 S. 1328 (1953)
- 49.) J. L o r i e r s und J. Q u e s n e y  
Comptes rendus 239 S. 1643 (1954)
- 50.) J. L o r i e r s  
Comptes rendus 240 S. 1537 (1955)

- 51.) J. L o r i e r s  
Vortrag zum Symposium über Seltene Elemente in Leipzig 1956
- 52.) L. W o l f und J. M a s o n n e  
Vortrag zum Symposium über Seltene Elemente in Leipzig 1956
- 53.) F. H. S p e d d i n g  
J. Amer. Chem. Soc. 76 S. 2557 (1954)
- 54.) W. N o d d a c k und G. O e r t e l  
Dissertation (Erlangen) 1958
- 55.) G. S c h w a r z e n b a c h  
Helv. chim. acta 28 S. 828 (1945)
- 56.) G. S c h w a r z e n b a c h  
Helv. chim. acta 31 S. 331 (1948)
- 57.) G. S c h w a r z e n b a c h und E. F r e i t a g  
Helv. chim. acta 34 S. 1492 (1951)
- 58.) W. N o d d a c k und J. W o i d t  
Diplomarbeit (Bamberg) 1959
- 59.) F. H. S p e d d i n g, J. E. P o w e l l und E. J. W h e e  
w r i g h t  
J. Amer. Chem. Soc. 76 S. 2557 (1954)
- 60.) D. E c k k a r d t  
Dissertation (Freiburg) 1954
- 61.) W. N o d d a c k und G. O e r t e l  
Z. f. Elektrochemie, Ber. d. Bunsenges. f. physik. Chemie  
61 Heft 9 (1957)
- 62.) A l m und W i l l i a m s  
Acta Chim. Scand. 6 S. 826 (1952)
- 63.) E. H. K e t e l l e und G. E. B o y d  
J. Amer. Chem. Soc. 69 S. 2800 (1947)
- 64.) E. C. F r e i l i n g  
J. Amer. Chem. Soc. 77 S. 2067-2071 (1955)
- 65.) L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r  
Angew. Chem. 68 S. 411-412 (1956)

## L e b e n s l a u f

Ich, Wolfgang Max Julius Korneli, wurde am 2. November 1931 als Sohn des jetzigen Diplomingenieurs Josef Korneli und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Franke, in Langenbielau Krs. Reichenbach geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch wurde ich 1943 in die Oberrealschule zu Freiburg aufgenommen und legte nach einem durch den Krieg bedingten Schulortwechsel an der Oberschule für Jungen, Dresden-Ost, im Frühjahr 1951 die Reifeprüfung ab. Das Studium der Chemie begann ich am 1. September 1951 an der Technischen Hochschule Dresden. Nach drei Studiensemestern veranlaßten mich politische Gründe zur Flucht aus der sowjetischen Besatzungszone nach Westberlin. Im Rahmen des Bundesnotaufnahmeverfahrens wurde ich als politischer Flüchtling anerkannt und im März 1953 aus dem Flüchtlingslager Sandbostel nach Bamberg entlassen. An der dortigen Hochschule setzte ich das Studium der Chemie fort und bestand am 15. April 1955 das Diplomchemiker-Vorexamen. Im Sommersemester 1955 immatrikulierte ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Nach Absolvierung der im Studiengang üblichen Praktika und Übungen legte ich hier am 17. Dezember 1958 das Diplomexamen für Chemiker mit Erfolg ab. Bei Herrn Prof. Dr. W. Noddack im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg begann ich mit der Ausführung der Diplom- und Doktorarbeit.

Am 10. September 1960 heiratete ich meine jetzige Frau Frauke, geb. Jendges, die mir eine Tochter, Michaela, schenkte.

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit, Ratschläge von Herrn Prof. Dr. W. Noddack ausgenommen, selbständig und ohne fremde Hilfe ausgeführt habe.





GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN